Étude environnementale n° 18

Dégradation du pétrole brut dans les sols du nord

Programme des affaires du Nord

Donald Mackay
T. Wing Ng
Wan Ying Shiu
Barbara Reuber

Département de génie chimique et de chimie appliquée Université de Toronto
Toronto (Ontario) Canada M5S 1A4

© Publié avec l'autorisation de
l'hon. John C. Munro, C.P., député,
ministre des Affaires indiennes
et du Nord canadien,
Ottawa, 1981.
QS-8270-000-FF-A1
N° de catalogue: R71-19/18-1980F
ISBN 0-662-91132-6

Le présent rapport a été préparé à forfait pour le compte du Programme de recherche sur l'utilisation des terres arctiques, rattaché à la Direction de la protection de l'environnement du Nord, du ministère des Affaires indiennes et du Nord canadien.

Les opinions, conclusions et recommandations qui y apparaissent sont celles des auteurs et ne représentent pas nécessairement le point de vue du Ministère.

This publication is also available in English.

RESUME

Après un déversement accidentel de pétrole brut ou de produits pétroliers sur un terrain arctique, un effet herbicide immédiat se produit généralement; suit une période de quelques années, au cours de laquelle le pétrole vieillit et se dégrade lentement et finit par perdre ses éléments toxiques. Eventuellement, la couverture végétale est restaurée et le site retrouve généralement ses conditions originales. Le présent rapport passe en revue les nombreux processus physiques et biologiques qui déterminent, d'une façon cumulative, le taux auquel le pétrole se dégrade et, par conséquent, contrôlent la durée de la période de récupération. La faisabilité et la désirabilité d'améliorer les taux de restauration par des mesures artificielles telles que la retenue, la fertilisation ou le brûlage sont également examinées.

Les résultats de plusieurs études expérimentales sont présentés et leurs implications, évaluées. On y trouve les observations et les analyses faites dans les sites d'observation de déversement de pétrole de Norman Wells, d'Inuvik, de Tuktoyaktuk et de l'île Richards (Territoires du Nord-Ouest). Les résultats des taux de restauration d'une série de sites de déversements expérimentaux dans le sud de l'Ontario y apparaissent. Une expérience faite en

laboratoire sur le taux d'évaporation du pétrole dans les sols y est décrite. Dans cette expérience, des équations ont été établies et validées, ce qui a permis de calculer ces taux pour la première fois. Des procédures d'échantillonnage et d'analyse pour améliorer la surveillance des sols imbibés de pétrole ont été élaborées. Un nouveau processus d'extraction à la vapeur a été préparé pour permettre une récupération quantitative des composants volatils du sol.

On croit généralement que les processus de détoxication du pétrole dominants sont l'évaporation et la biodégradation. Les conditions physiques ou chimiques du sol peuvent aussi être très importantes, étant donné que le pétrole a tendance à rendre les surfaces hydrophobes, ce qui réduit la rétention d'eau. Les mesures susceptibles d'améliorer les taux de ces processus, ainsi l'aération et la fertilisation, sont examinées. Dans certaines conditions, le brûlage peut être une contre-mesure utile, spécialement si le sol est gelé ou imbibé d'eau.

Les conséquences des mesures prises en vue d'améliorer la restauration des sites imbibés de pétrole sont étudiées et des recommandations touchant les procédures à prendre pour atténuer les effets des déversements de pétrole sur les terrains arctiques sont faites.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient particulièrement Wayne Toole, George Greene, Stuart Nadeau et Sally Paterson pour leur contribution au présent rapport.

TABLE DES MATIERES

RESUME 2

REMERCIEMENTS 4

TABLE DES MATIERES 5

LISTE DES TABLEAUX 7

LISTE DES FIGURES 7

1. INTRODUCTION 8

2. COMPORTEMENT DU PETROLE DANS LES SOLS DU NORD - ETUDE 10

2.1 Comportement à court terme des déversements de pétrole 10

2.2 Dissolution et dispersion 16

2.3 Biodégradation 17

2.4 Conversion photochimique et chimique 18

2.5 Evaporation 19

2.6 Nouvelles mesures de protection 23

2.7 Relations entre la dégradation et la "toxicité" du pétrole 25

2.8 Résumé 28

3. EXPERIENCES 29

3.1 Déversements expérimentaux 1972-1974 29

3.2 Etudes sur le terrain du vieillissement et du brûlage du pétrole dans l'Ontario 40

3.3 Etudes en laboratoire de l'évaporation de pétrole dans les sols 53

4. DISCUSSION: IMPLICATIONS POUR LA RESTAURATION DES SITES IMBIBES DE PETROLE 73

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 81

6. BIBLIOGRAPHIE 84

APPENDICE 1 Mise au point des méthodes analytiques 87

APPENDICE 2 Directives pour la restauration des sites imbibés de pétrole 99

LISTE DES TABLEAUX

3.1 Données chromatographiques provenant de sites de déversement 39

3.2 Déversements de pétrole et traitements dans les différentes parcelles. 42

LISTE DES FIGURES

3.1 Comparaison des expositions calculées (à partir d'une simulation numérique) avec l'équation proposée. 66

3.2 Comparaison des expositions expérimentales et prévues pour l'évaporation de pétrole à partir d'un sable fin. 67

3.3 Comparaison des expositions expérimentales et prévues pour une évaporation de pétrole à partir d'un sable grossier. 68

1. INTRODUCTION

Le présent rapport vise à élucider les processus physiques qui se produisent lorsque du pétrole brut ou un produit pétrolier est déversé sur les sols du Nord, particulièrement ceux qui recouvrent le pergélisol. Il examine aussi la question des pratiques de restauration physique qui peuvent améliorer la vitesse de rétablissement.

Au cours des dix dernières années des quantités considérables de renseignements ont été recueillies au sujet du comportement des déversements de pétrole sur les terres. Citons, à titre d'exemple, les travaux de Mackay et al. (1975) sur le comportement physique du pétrole, de Hutchinson et Hellebust (1978), et de Bliss (1972) traitant des effets sur la végétation, de Parkingson et al. (1975), sur la microflore des sols, de Cook et Westlake (1975), de Westlake et al. (1978) et de Davies et Westlake (1979) sur les microorganismes des sols et la biodégradation. La plupart de ces études portent sur de petits déversements expérimentaux. Le plus grand nombre de déversements bien documentés se sont produits en Alberta, sur des sols tempérés, comme le signalent McGill (1977) et Rowell et McGill (1978). Les travaux de Cresswell (1977) sur la quantification des taux de dégradation des boues de raffinerie sur les sites de décharge et de Vonhoff (1977) sur le mouvement du pétrole dans les eaux souterraines à la suite de fuites dans des réservoirs de stockage, sont aussi des plus pertinents.

L'avènement du transport du pétrole par oléoduc à travers l'Alaska suscita un grand intérêt pour les effets du pétrole sur les terrains du Nord. Notons à cet égard les travaux de Walker et al. (1978), de Jenkins et al. (1978), de Sexstone et al. (1978), de Linkins et al. (1978) et d'Everett (1978) sur les effets du pétrole sur les sols et les communautés végétales; les travaux de McKendrick et de Mitchell (1978) sur les pratiques de brûlage, de fertilisation et d'ensemencement traitent aussi de ce sujet. De plus, quelques expériences pratiques résultant de déversements réels de l'oléoduc Trans Alaska ont été signalées par Allen (1979) et Buhite (1979). Des rapports portant sur l'efficacité du brûlage comme mesure de nettoyage ont été étudiés par Vandermeulen et Ross (1977), McKendrick et Mitchell (1978) et Day et al. (1979).

Ce rapport repose sur le principe qu'il faille nettoyer et restaurer une région aussi rapidement et complètement que possible, lorsque du pétrole y a été déversé accidentellement. Alors que les méthodes mécaniques les plus brutales telles que l'utilisation du bulldozer ou l'enfouissement peuvent être acceptables dans le Sud, il faut faire preuve de plus de subtilité dans le Nord à cause du risque d'érosion que produirait la perturbation du terrain et des vitesses plus lentes de récupération de la végétation. Il existe un certain nombre de techniques comme le labourage, la fertilisation,

l'ensemencement avec des microorganismes, l'inondation, le brûlage et le remplacement ou l'enfouissement du sol imbibé de pétrole. Il est probable qu'un choix ou qu'une combinaison de certaines de ces techniques sera approprié aux conditions arctiques et qu'on pourra, en fin de compte, recommander des méthodes pragmatiques pour la restauration du site de déversement. Il ressort, de façon assez traditionnelle, que dans le Nord il est préférable d'éviter les perturbations mécaniques, et qu'il vaux mieux là où c'est possible, favoriser les processus naturels de rétablissement.

2. COMPORTEMENT DU PETROLE DANS LES SOLS DU NORD - ETUDE

2.1 Comportement à court terme des déversements de pétrole

Depuis les travaux entrepris dans le cadre du programme socio-écologique, pipelines du Nord, on a une idée relativement claire du comportement à court terme des déversements de pétrole brut sur les terrains du Nord (Mackay, Charles et Phillips 1975). Un bref examen des points saillants de l'écoulement du pétrole dans le sol fournit une base utile pour la présente étude.

Les terrains qui présentent le plus grand intérêt sont les régions de taiga et de toundra, caractérisées par une couche de végétation vivante (principalement des mousses et des graminées) recouvrant une couche de détritus organiques ou litière qui, à son tour, recouvre une base de sol minéral ou de roche. La plus grande partie de la région est couverte de pergélisol dont la couche active varie de quelques dizaines de centimètres à un mètre ou plus. En hiver, le sol est gelé et habituellement couvert d'une couche de neige d'épaisseur et de densité variables. Au printemps, la neige fond rapidement et une période de très grand ruissellement et d'inondation survient alors. La ligne de gel ou l'isotherme 0 °C passe de la surface à la fin du moins de mai à une profondeur maximale à la fin du mois d'août. En été, il se produit un écoulement d'eau souterraine dans le sol. La nature de cet écoulement dépend des conditions hydrologiques locales et des précipitations récentes. Etant donné que le pergélisol sous-jacent est relativement imperméable, la plus grande partie du terrain est imbibée d'eau et un grand nombre de petits lacs et d'étangs se trouvent ainsi créés.

Le comportement du déversement de pétrole sur ce type de terrain dépend de la saison durant laquelle il se produit. En été, ce qui représente environ 37 p. 100 de l'année, le pétrole inondera la couche de mousse et de détritus, s'infiltrant verticalement vers le bas en quelques minutes jusqu'à atteindre une barrière formée par les eaux souterraines, un sol imperméable ou un sol gelé. Le pétrole s'écoulera à la surface et à travers le sol, déplaçant vraisemblablement une certaine quantité d'eau souterraine. La surface affectée par le déversement dépendra de la topographie, de la capacité d'absorption du sol et de la topographie locale. Les surfaces contaminées par une grande quantité de pétrole retiendront probablement 0,1 m^3 de pétrole par m^2 de surface, ce qui correspond à une couche de 10 cm environ de pétrole. Cette zone sera entourée par une zone contaminée au-dessous de la surface, contenant moins de pétrole, probablement une épaisseur de 5 cm environ. Il est important de signaler que ces quantités peuvent varier d'un facteur de 2 ou 3 dans les deux sens selon les conditions locales.

En hiver, ce qui peut représenter 55 p. 100 de l'année, le pétrole se refroidira rapidement, sa viscosité augmentera et sa vitesse d'étalement sera réduite par l'effet de

barrière de la neige. La plus grande partie du pétrole restera sur la surface plutôt que de s'infiltrer dans le sol. L'épaisseur de pétrole variera généralement de 5 à 17 cm et la plus grande partie sera absorbée par la neige. Ce pétrole aura la possibilité de vieillir et au printemps il sera probablement dans un état assez visqueux. Dans les zones proches du déversement, là où le pétrole est chaud, il est probable qu'il s'infiltrera plus profondément dans le sol.

Finalement, au printemps, saison qui représente environ 8 p. 100 de l'année, le pétrole s'étalera probablement très rapidement, aidé par le mouvement de l'eau, et finira par atteindre une épaisseur de l'ordre de 1 cm. La majeure partie de la végétation sera couverte d'eau et se trouvera ainsi protégée du pétrole. La profondeur de contamination atteindra environ 1 cm.

Des déversements expérimentaux ont montré que le pétrole s'immobilise en quelques heures. Le pétrole enrobe les matériaux du sol, sa viscosité augmente à cause de l'évaporation et il cesse de couler. Dans les semaines et les années qui suivent, le pétrole est soumis à un certain nombre de processus qu'on appelle généralement "vieillissement" qui comprennent l'évaporation, la

dissolution dans les eaux souterraines, la biodégradation, peut-être la photolyse (proche de la surface) et une conversion chimique. Ces processus transforment généralement le pétrole en une substance ayant les caractéristiques de l'asphalte. L'idée que le pétrole doit se minéraliser ou se dégrader complètement en dioxyde de carbone et en eau avant de devenir totalement inoffensif est probablement fausse. Lorsque le pétrole vieillit, il devient de plus en plus inerte, chimiquement et biologiquement, jusqu'à atteindre un état où il est difficile à distinguer des détritus organiques. A ce stade, il peut rester jusqu'à la moitié de la masse de pétrole originale. La période qui nous intéresse et nous préoccupe est donc celle qui va du déversement jusqu'au moment où le pétrole devient inerte ou biologiquement inactif et non pas le temps total (plus long) de conversion en dioxyde de carbone.

Après le déversement, la région peut être soumise à un nettoyage et/ou à des tentatives de restauration telles que l'enlèvement du sol, le brûlage du pétrole (in situ ou dans les incinérateurs), l'inondation par l'eau ou l'enfouissement. Dans le présent rapport, nous ne considérons pas les processus qui enlèvent, modifient ou enfouissent le pétrole mais nos efforts se concentrent

plutôt sur les processus qui apparaissent naturellement ou sur les méthodes conçues pour améliorer la vitesse de rétablissement naturel. Les méthodes de cette nature les plus susceptibles d'être utilisées sont le brûlage et l'inondation par l'eau pour faire monter le pétrole des profondeurs du sol vers la surface. Nous ne disposons que de très peu d'information sur la faisabilité ou l'efficacité de chacune de ces techeniques. Il est cependant probable que ces deux techniques devraient être appliquées peu de temps après l'incident et avant que le pétrole ait eu le temps de s'évaporer d'une façon importante, car le vieillissement augmente sa viscosité et diminue la possibilité de le déloger de la trame du sol dans laquelle il est emprisonné; par ailleurs le brûlage deviendrait impossible après la perte des produits volatils.

Il est important de mieux connaître les vitesses relatives des processus de vieillissement afin de pouvoir mettre au point des stratégies pour améliorer les vitesses de rétablissement naturel. Chacun de ces processus est décrit brièvement ci-après.

2.2 Dissolution et dispersion

La plupart des hydrocarbures présentent de très faibles solubilités dans l'eau, à l'exception des hydrocarbures aromatiques inférieurs tels que le benzène, le toluène et les xylènes qui ont des solubilités de 100 à 1800 mg/litre. La plupart des alcanes dont le nombre de carbones dépasse 6 ont des solubilités de l'ordre de 1 mg/litre ou moins. Un pétrole brut frais typique aura une solubilité totale de l'ordre de 30 mg/litre, mais après évaporation, la solubilité diminue et atteint 1 mg/litre environ (Mackay et Shiu 1975). La dissolution peut s'avérer importante au début du déversement lorsque les aromatiques volatils sont présents en grande concentration, mais il est probable que l'évaporation est plus importante. Les calculs de la perte de masse par dissolution suggèrent une dissolution maximale de l'ordre de 1 p. 100 de la masse du pétrole, bien qu'un pétrole qui pénètre profondément dans le sol et est exposé à un écoulement continu d'eau souterraine tout en étant protégé de l'évaporaion, puisse perdre ses éléments volatils et solubles principalement par dissolution. L'eau souterraine ainsi contaminée peut présenter un potentielf toxique important (Miller et al. 1978).

En plus de la dissolution, il existe un processus encore plus mal compris de dispersion ou de formation d'émulsion de pétrole dans l'eau, dans laquelle de petites gouttes de pétrole, de l'ordre de 0,1 à 10 um de diamètre, se séparent de la masse principale du pétrole et coulent avec l'eau. La formation de ces gouttes est favorisée par les agents tensio-actifs pouvant être présents dans le sol ou dans le pétrole.

2.3 Biodégradation

La cinétique et le mécanisme de ce processus ne sont pas étudiés en détail dans le présent rapport, mais on peut se référer à d'autres travaux, particulièrement ceux de Cook et Westlake (1975) et de Parkinson et al. (1975). Le taux de biodégradation dépend probablement de facteurs tels que la nature du pétrole, les types et quantités de microorganismes, la présence de matières nutritives et d'oxygène, la température et la disponibilité d'autres substances dans lesquelles les microorganismes peuvent se développer. Aucune tentative n'est faite ici pour prévoir ces taux, mais dans le programme de monitorage nous avons tenté de mesurer la contribution de ce processus en mesurant le rapport d'isoprénoide (lentement dégradable) aux alcanes (rapidement dégradables).

2.4 Conversion photochimique et chimique

On considère généralement les hydrocarbures comme des produits chimiques inertes, bien que certains composants contiennent des groupes fonctionnels avec de l'azote, du soufre ou de l'oxygène, et que certains insaturés puissent être assez sensibles à la conversion hydrolytique ou oxydante. Les composés les plus visés ici sont les alcanes et les aromatiques inférieurs qui ne vont probablement pas subir de telles réactions. La raison de leur inertie tient à la difficulté fondamentale de briser les liaisons relativement fortes carbone-hydrogène ou carbone-carbone. La plupart des espèces réactives présentes dans l'environnement n'ont pas l'énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie d'activation nécessaire pour la rupture. L'exception est une série de composés d'oxygène actifs tels que l'ozone ou l'oxygène monoatomatique ou les radicaux libres d'oxydes ou de peroxydes qui peuvent se former par thotolyse. On pense que ces composés sont les principaux responsables de la conversion des hydrocarbures dans l'atmosphère en produits de dégradation oxygénés. Il est aussi possible que le pétrole exposé au rayonnement solaire absorbe des photons et devienne activé, et ainsi plus susceptible de réagir. Il n'y a pas longtemps que l'importance des

processus photolytiques dans l'environnement a été reconnue (Zepp et Baughmann, 1977). Il est possible que dans certains cas le "ramollissement" photolytique du pétrole soit un précurseur de la biodégradation. Une observation commune est que le pétrole de surface exposé à la lumière du soleil se dégrade rapidement alors que celui piégé profondément se dégrade lentement. Ce phénomène peut aussi être dû à la température, au manque d'oxygène, à une évaporation plus lente ou à un moins grand nombre de microorganismes, mais il est difficile de séparer ces facteurs.

2.5 Evaporation

Une connaissance des vitesses d'évaporation du pétrole imprégnant les sols de l'Arctique est utile, et même essentielle, car il est généralement admis que les éléments volatils du pétrole ont tendance à être les plus "toxiques" pour la végétation. La perte de ces éléments influence donc la "toxicité" totale du pétrole et on peut postuler que la restauration du site ne sera pas possible avant qu'une grande partie de ces éléments toxiques ne se soit dégradée ou évaporée. Dans la discussion qui suit, on considère les facteurs qui, pense-t-on, ont une influence sur le processus d'évaporation.

Le pétrole brut est un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures et d'autres composés. En théorie, en connaissant la composition du pétrole et les propriétés des différents constituants, on pourrait calculer son caractère d'évaporation. En pratique, la chose n'est pas possible, car nous n'avons que peu de renseignements sur la composition et nous ne possédons que peu de données sur les propriétés des constituants. Le processus d'évaporation conduit à une perte des produits les plus légers et les plus volatils, ce qui a pour conséquence une augmentation de la viscosité et de la densité du pétrole, ainsi qu'une possibilité de formation d'une "peau" ou d'une "croûte" qui peut gêner la continuation de l'évaporation. La vitesse d'évaporation est aussi influencée par le degré de mélange dans le film de pétrole, c'est-à-dire la vitesse de transport du pétrole de la masse vers la surface. Ceci fait que l'épaisseur du pétrole est un paramètre critique de tout processus d'évaporation. Malheureusement, on a peu de renseignements au sujet des épaisseurs réelles dans le cas des déversements sur les sols. L'évaporation est influencée par le niveau de turbulence atmosphérique au voisinage du pétrole, exprimé par un coefficient de transfert de masse. On trouve dans les divers écrits des valeurs pour les coefficients de masse pour l'évaporation

de nappes de pétrole, cependant, il n'existe aucune donnée sur l'évaporation du pétrole à partir des interstices d'un sol.

La température apporte une complication supplémentaire car elle affecte la pression de vapeur et par conséquent la vitesse d'évaporation. Il est difficile de déterminer ou d'estimer une température moyenne des sols, car les températures changent d'une façon diurne et saisonnière. Ce problème est particulièrement important dans les sols arctiques où les températures en profondeur sont voisines ou au-dessous de 0 °C pendant une grande partie de l'année. Les températures moyennes sont trompeuses car la pression de vapeur est une fonction non linéaire de la température et il est préférable de calculer une pression de vapeur moyenne.

Etant donné que l'isotherme 0 °C migre de la surface au printemps à une profondeur de quelques dizaines de centimètres au mois d'août, la profondeur de sol exposé à l'évaporation augmente et les températures augmentent régulièrement. Ainsi le pétrole piégé profondément dans le sol est généralement exposé à des températures plus basses et, durant de plus courtes périodes, à des températures élevées. La présence d'eau ou de glace

influe sur l'évaporation en jouant le rôle d'écran. En hiver, le pétrole piégé dans la glace ne subit probablement aucune évaporation. Même pour le pétrole non piégé, il est peu probable qu'il y ait une évaporation importante à cause des basses températures, de la présence de la glace et de la couverture de neige. Il est aussi probable que la sorption du pétrole sur les matières organiques ou minérales réduise la pression de vapeur effective du pétrole.

La vitesse d'évaporation dépend aussi, jusqu'à un certain point de la porosité et de la perméabilité du sol. De plus grandes fractions vides du sol donnent une plus grande porosité et une plus grande perméabilité et, par conséquent, des vitesses plus grandes d'évaporation du pétrole. Le pétrole peut aussi être absorbé dans les interstices de matériaux poreux et, par conséquent, être totalement à l'abri de l'évaporation.

En résumé, il semble que les facteurs dominants qui contrôlent l'évaporation de pétrole soient:

i) les caractéristiques inhérentes de volatilité du pétrole;

ii) le temps d'exposition à l'évaporation déterminé par la profondeur, la température et le laps de temps depuis le déversement;

iii) la quantité de pétrole contenue dans le sol, laquelle détermine l'épaisseur des poches ou des couches de pétrole;

iv) la température, de préférence pondérée en fonction de la pression de vapeur; et

v) les propriétés du sol et son comportement thermique.

2.6 Nouvelles mesures de protection

Comme nous l'avons dit plus haut, il existe un certain nombre de mesures pour la restauration du site. Une étude sommaire de la littérature a été faite pour déterminer si des nouvelles méthodes in situ ont été récemment mises au point. McGill (1977), a passé en revue des mesures de protection pour la restauration des sites, telles que l'addition d'organismes de dégradation du pétrole et d'agents nutritifs, le mélange ou le labourage, le drainage et l'aération. Les seules autres méthodes que l'on sait utilisables sont le brûlage et l'inondation à

l'eau; cette dernière a été étudiée par Greene et al. (1975), à partir d'expériences décrites par Mackay et al. (1975). On a trouvé peu de renseignements sur le brûlage du pétrole sur les sols, bien qu'une partie des récents travaux concernant le brûlage de pétrole sur la glace et l'eau puisse être applicable (Twardus, 1979). On dispose, dans la littérature sur la combustion, d'un ensemble de renseignements sur le comportement des incendies au niveau du sol, particulièrement, sur les taux de transfert de chaleur par rayonnement et les taux de propagation des flammes le long des surfaces liquides, mais il n'existe apparemment aucune donnée sur le brûlage du pétrole dans un milieu poreux.

On pense que le mécanisme de brûlage des nappes de pétrole comporte l'évaporation ou l'ébullition du pétrole à la surface, du fait d'un transfert de chaleur rayonnante à partir de la flamme située au-dessus. La vapeur se mélange alors avec l'air dans la flamme et brûle en donnant du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de la suie, emplissant la région d'un panache de fumée léger et chaud. La chaleur de la flamme réchauffe la nappe en évaporation, alimentant ainsi la flamme en combustible. Lorsque la nappe de pétrole ne peut plus maintenir le débit requis d'évaporation, la flamme a

tendance à mourir en laissant un résidu non volatil. Cette absence d'évaporation peut être due à la non-volatilité fondamentale du pétrole résiduel ou au refroidissement par le substrat (particulièrement si le substrat est de la glace) ou, dans le cas des sols, par le processus lent d'évaporation du pétrole et de diffusion des vapeurs des profondeurs du sol. Il est par conséquent possible que la traction de la masse de pétrole perdue par brûlage dans les sols soit moins grande que la masse perdue par brûlage à la surface de l'eau ou de la glace par exemple. Ross et al. (1977), supposent que 10 p. 100 à 50 p. 100 du pétrole brut peut rester non brûlé dans les conditions de surface de la mer de Beaufort.

2.7 Relations entre la dégradation et la "toxicité" du pétrole

Finalement, dans cette étude, nous avons spéculé sur la relation entre la dégradation et la toxicité du pétrole. La dégradation comprend tous les processus examinés précédemment, mais elle est dominée, à court terme, par l'évaporation. La toxicité est utilisée ici comme un terme mal défini caractérisant la capacité soit de tuer la végétation existante soit d'empêcher la restauration de la couverture végétale. On sait que différentes espèces ont différentes susceptibilités et que les espèces les plus résistantes auront tendance à se réinstaller en premier.

Il est probable que la "toxicité" du pétrole baisse d'une façon continue à mesure que la dégradation se poursuit, jusqu'à atteindre un niveau auquel la restauration de la couverture végétale est possible. Etant donné que le pétrole de surface se dégrade plus rapidement que celui en profondeur, il est probable que la végétation puisse se rétablir en surface alors que le sol sous-jacent est encore "toxique". L'inondation qui fait remonter le pétrole profond à la surface, après de fortes précipitations ou à la suite de compressions dues à la circulation, peut entraîner une nouvelle contamination de la surface et tuer la végétation qui s'était réinstallée.

Il serait précieux de pouvoir établir une relation entre la dégradation et un "seuil de toxicité" car on pourrait alors calculer le taux de dégradation attendu pour un site de déversement donné puis évaluer la toxicité correspondante. Ceci permettrait d'introduire des mesures de restauration de la couverture végétale au moment optimal c'est-à-dire lorsque la toxicité vient juste de tomber au-dessous du seuil. Ceci fournirait aussi une estimation quantitative du temps de restauration pour une situation donnée et aiderait à déterminer si ce temps est acceptable. Des cas pourraient se présenter où un temps de

restauration de 10 ans serait jugé inacceptable et où il serait préférable de déplacer et de remplacer le sol.

On estime que cette manière de chercher des renseignements sur la position de ce "seuil de toxicité" en fonction de la dégradation fournit une base raisonnable pour prévoir les temps de rétablissement et pour déterminer si des mesures doivent être prises. Le présent travail, étant de nature entièrement physique, ne peut atteindre cet objectif, mais on espère qu'il pourra constituer la base de futures études physico-biologiques intégrées.

Une complication, étudiée de façon détaillée plus loin dans le présent rapport, et qui a été remarquée par Rowell et McGill (1978), est que le succès de la restauration de la couverture végétale est aussi influencé par les conditions physiques du sol qui peuvent avoir été foncièrement modifiées (de façon adverse) par le pétrole. Par exemple, la capacité du sol à transporter l'eau par action capillaire peut être réduite par le revêtement hydrophobe de pétrole. L'albédo plus faible, dû à l'assombrissement de la surface peut aussi donner des conditions plus sèches.

2.8 Résumé

Il est clair que lorsque du pétrole est déversé sur un sol, son comportement résulte d'un jeu complexe de processus entremélés agissant ensemble et qui comprennent l'écoulement physique sur et dans le sol, la biodégradation, la dissolution et la dispersion dans les eaux souterraines, la réaction chimique, la sorption sur les matières organiques ou minérales et finalement l'évaporation. Il est important d'obtenir une certaine connaissance des taux relatifs de ces processus afin de pouvoir identifier les facteurs qui limitent les taux de restauration et d'être ainsi en mesure de suggérer les mesures les plus efficaces.

Dans le présent rapport, l'accent est mis principalement sur l'évaporation, ce processus à court terme étant apparu comme important.

3. EXPERIENCES

3.1 Déversements expérimentaux 1972-1974

3.1.1 Méthodologie

Entre 1972 et 1974 un certain nombre de déversements expérimentaux ont été effectués à Norman Wells, à Inuvik, à Tuktoyaktuk et à l'île Richard (T.N.-O.). Certains de ces lieux de déversements ont été visités en 1976 et en 1977, des observations y ont été faites et des échantillons y ont été pris pour fins d'analyse. En août 1976, M. Wayne Toole a visité les déversements de Norman Wells et le déversement de l'île Richards, dans le cadre du présent programme de recherche. En 1976, M. George Greene de l'Imperial Oil Limited (Calgary), qui avait précédemment travaillé aux déversements, a bien voulu rendre visite aux sites d'Inuvik et de l'île Richards et a envoyé des photos et des échantillons, sans aucun frais pour le programme de recherche.

La procédure générale adoptée au cours d'une visite était d'observer les conditions du site, particulièrement la présence ou l'absence de pétrole, par la vue, le toucher et l'odorat, de noter la réinstallation de la végétation et de prendre des échantillons de sol et des

photographies. Il faut reconnaître que ceci ne représente pas un programme complet et détaillé d'examen du site, en partie à cause des restrictions financières et en partie à cause de l'incertitude considérable qui demeure au sujet des techniques optimales d'analyse et d'échantillonnage des sites contaminés par le pétrole dans le Nord.

3.1.2 Observations et résultats

Les détails des conditons et des volumes des déversements ont été donnés dans un rapport ALUR antérieur de Mackay, Charles et Phillips (1975). Dans tous les cas, le pétrole brut de Norman Wells a été utilisé tel que spécifié dans ce rapport.

Déversement de Norman Wells, 1972

Ce déversement a eu lieu pendant l'été 1972 dans une forêt de taiga près de Norman Wells. La quantitié de pétrole déversé était de 0,72 m^3 et la superficie contaminée de 5,2 m^2 initialement, mais plus tard, une superficie souterraine de 113 m^2 a été touchée.

En 1975, trois ans après le déversement, on a remarqué une régénération sur la surface contaminée bien que l'apparence générale fut brune et compacte.

En 1976, les effets du pétrole étaient encore apparents; néanmoins, la régénération était évidente sur toute la zone de déversement. Dans les zones où le sol était le plus fortement contaminé il y avait encore relativement peu de croissance, seulement quelques rares plantes visibles. Les zones légèrement imbibées de pétrole et que le pétrole n'avait pas atteint en surface montraient une croissance et une restauration considérables. Il semble que sur ce site, quatre ans après le déversement, le pétrole présentait relativement peu de toxicité résiduelle et le taux de rétablissement peut être contrôlé par les processus de colonisation. Il n'y a pas de signes évidents de pétrole; en fait, il fut impossible d'obtenir des échantillons de pétrole satisfaisants à partir du sol, en raison du degré élevé de dégradation du pétrole. En 1975, on avait pu prendre des échantillons de pétrole à cet endroit et obtenir des chromatogrammes en phase gazeuse qui, bien que montrant des signes de vieillissement considérable, prouvaient qu'il y avait encore de grandes quantités de pétrole. Il semble qu'après quatre ans le pétrole devient impossible à distinguer des débris avoisinants.

Il convient de noter que sur toute la zone de déversement, la concentration moyenne de pétrole était de l'ordre de 0,006 m^3/m^2, ce qui correspond à une épaisseur moyenne de pétrole de 6 mm. Au voisinage immédiat du déversement la concentration de pétrole était probablement beaucoup plus élevée, peut-être plusieurs centimètres d'épaisseur. Comparé à des déversements plus récents, ceci représente une "exposition au pétrole" assez faible, ce qui indique que le pétrole a donné une pellicule assez fine sur l'ensemble de la zone et il est probable que la faible quantité de pétrole a facilité une évaporation rapide. Les trois ans requis pour atteindre le "seuil de toxicité" ne sont probablement pas représentatifs.

Déversement de Norman Wells, 1973

Ce déversement était beaucoup plus considérable que celui de 1972, puisque 10,1 m^3 de pétrole ont été déversés dans un site similaire de forêt de taiga. Le pétrole a contaminé une superficie de 117 m^2 en surface et 200 m^2 de plus en profondeur. Le pétrole s'est étalé légèrement par la suite atteignant probablement une superficie de l'ordre de 400 m^2. Ceci correspond à une concentration moyenne de pétrole de l'ordre de 0,025

m^3/m^2, ce qui équivaut à une épaisseur de l'ordre de 2,5 cm de pétrole, quatre fois plus que pour le déversement de 1972.

Les visites de 1975 ont montré qu'il y avait peu de changement dans l'apparence du déversement deux ans après. La végétation la plus dévastée continuait à être celle directement contaminée par le pétrole, c'est-à-dire la végétation se trouvant dans les zones basses. Cependant, la végétation se trouvant sur des monticules semblait être relativement peu touchée bien que les débris sous-jacents aient été contaminés par le pétrole.

En 1976, il y avait encore des traces évidentes de pétrole, sous forme de sol noir goudronneux, particulièrement près du point de déversement. L'aspect général de la végétation était similaire à celui observé l'année précédente. Il y avait cependant une certaine régénération de la végétation dans les zones autour du déversement, particulièrement sur les sols contaminés seulement en profondeur. Il semble que le pétrole exerçait encore un effet toxique sur la végétation et retardait la restauration. Le tableau 3.1 montre des données d'analyse, par chromatographie en phase gazeuse, d'échantillons provenant de ce site. Il est à remarquer

que les valeurs présentées dans le tableau 3.1 sont les quantités relatives de pétrole dans les différentes catégories d'hydrocarbure comparées à tous les hydrocarbures dont le nombre de carbones est supérieur à C_{16} et qu'on suppose insensibles à l'évaporation. Les quatre échantillons ont été pris au hasard dans la zone de déversement, généralement à une profondeur de 5 à 10 cm. Comme il fallait s'y attendre, tous les hydrocarbures au-dessous de C_{10} s'étaient évaporés en ne laissant que des traces d'hydrocarbures de C_{10} à C_{12}. Des quantités considérables d'hydrocarbures de C_{12} à C_{16} soit un tiers environ de la quantité d'abord déversée subsistaient encore.

Il est intéressant de remarquer que les analyses chromatographiques présentées dans le tableau 3.1 démontrent que les composés saturés, qui sont généralement considérés comme la fraction du pétrole la plus biodégradable, ont relativement peu diminué. Ceci est assez surprenant et indique probablement que la biodégradation n'est pas un mécanisme d'élimination de pétrole aussi important qu'on le pense généralement, du moins dans l'Arctique. Les deux derniers échantillons montrent une augmentation considérable des composés insolubles de l'azote, du soufre et de l'oxygène (NSO),

qui peuvent être des composés présents originellement dans le pétrole ou formés par la dégradation des asphaltènes ou d'autres hydrocarbures en produits oxygénés. Les résultats expérimentaux permettent de constater, comme on pouvait s'y attendre, une réduction dans ce rapport. Cependant, la baisse n'est pas aussi grande qu'on pouvait le prévoir à partir des observations précédentes de la dégradation du pétrole. Par exemple, le travail de Green et al. (1974) à Alert Bay, montre une baisse très importante du rapport n-alcanes/isoprénoides alors que la réduction ici est normalement de 45 à 75 p. 100. Ceci suggère que le pétrole piégé profondément dans le sol ne se biodégrade que très lentement.

Déversement de l'île Richard, 1974

Ce déversement sur de la toundra, n'était que de 1,8 m^3 de pétrole et pourtant il a contaminé une superficie atteignant 12,5 m^2 en surface et une superficie souterraine supplémentaire de 320 m^2. Ceci donne un taux de contamination générale de l'ordre de 0,006 m^3/m^2 correspondant à 6 mm d'épaisseur ou environ le taux du déversement de 1972.

Une visite en 1975 a montré relativement peu de changement au cours de la première année. En 1976, bien

qu'il y ait eu encore des signes évidents de pétrole sur le site, il y avait une régénération considérable sur toute la superficie. On a visité le site en 1977 et on a constaté une régénération même dans la zone contaminée en surface. En général, l'effet du pétrole semble être moins prononcé qu'à Norman Wells. L'analyse des échantillons du pétrole, présentée dans le tableau 3.1, montre une perte des produits volatils et une analyse des isoprénoides assez semblables au cas de Norman Wells. il ne faut pas oublier que le déversement de l'île Richards avait eu lieu un an plus tard que celui de Norman Wells.

3.1.3 Discussion

Ces résultats suggèrent qu'un déversement sur des terrains de taiga et de toundra peut entraîner ce qui suit:

Immédiatement après le déversement, toute la végétation en contact direct avec le pétrole brut subit un effet toxique létal. Il est probable que l'incorporation d'hydrocarbures dans les tissus des plantes a un effet chimique et biologique qui conduit à la mort. La végétation qui est seulement en contact par l'intermédiaire de ses racines semble être moins touchée

bien que certaines espèces puissent mourir plus tard. Il y a aussi la possibilité que lorsque la nappe phréatique remonte, le pétrole soit poussé des profondeurs vers la surface et vienne alors en contact avec une végétation non encore contaminée.

Le pétrole de surface est soumis à une évaporation relativement rapide et probablement aussi à une biodégradation rapide. Cependant, le pétrole piégé à une profondeur supérieure à 5 cm environ dans le sol, est protégé de l'évaporation et le taux de biodégradation de ce pétrole profond semble être très lent, probablement dix fois plus lent qu'en surface. Ceci peut être dû en partie à des températures de surface élevées, à des effets photolytiques sur le pétrole, à la présence de concentrations plus élevées de matières nutritives et d'oxygène et à des populations bactériennes différentes.

La durée de l'effet toxique du pétrole dépend probablement de la quantité de pétrole qui entre dans le sol. Un site qui a été soumis à une concentration de pétrole équivalente à une épaisseur de l'ordre de 6 mm semble passer le "seuil de toxicité" après trois ans environ et la restauration de la couverture végétale paraît alors se faire à une vitesse fixée par les

processus de restauration naturelle. A ce point, il est probable que des additions d'engrais et l'ensemencement seraient avantageux.

Si la concentration de pétrole est plus élevée, par exemple 20 à 30 mm, comme dans le cas du déversement de Norman Wells en 1973, le pétrole reste toxique pendant au moins quatre ans. Il sera intéressant de surveiller ce déversement et de déterminer la durée de l'effet toxique.

On n'a pas observé d'instabilité thermique à ces sites de déversement. Il semble que la capacité d'isolation de la couche active ne soit pas beaucoup affectée par la présence de pétrole. Il est probable que l'albédo soit réduit, donnant une surface plus chaude. Cependant, cet effet est probablement du même ordre de grandeur que celui qui se produirait dans une région de taiga après un feu de forêt qui éliminerait la couverture d'arbres. L'effet thermique qui serait probablement le plus destructif serait celui causé par une forte circulation de véhicules ou de piétons sur le site imbibé de pétrole. Les recommandations antérieures visant à assurer que les sites des déversements soient soumis à une circulation minimale, semblent toujours valables.

Tableau 3.1 Données chromatographiques provenant de sites de déversement

Composition des hydrocarbures - Rapport n - alcanes/isoprénoides

Echantillon du site de déversement	C_1 -C_6	C_6 -C_{10}	C_{10} -C_{12}	C_{12} -C_{16}	C_{17} pristane	C_{18} phytane	% saturés	% aromatiques	% NSO	% NSO insoluble
Pétrole brut frais de Norman Wells	56-63	156-183	51-67	92-103	1,01	1,22	-	-	-	-
Pétrole brut de Norman Wells évaporé à 43%			2,1	78	1,03	1,21	55	30	9	6
Ile Richards, Déversement de 1974										
0 à 5 cm	-	-	-	34	0,62	0,63	-	-	-	-
5 à 10 cm	-	-	8	75	0,85	0,77	-	-	-	-
10 à 15 cm	-	2	7	77	0,92	0,75	-	-	-	-
15 à 20 cm	-	5	15	74	0,84	0,73	-	-	-	-
Norman Wells, déversement de 1973										
0 à 5 cm	-	-	-	27	0,45	0,61	52	29	14	4
5 à 10 cm	-	-	0,8	53	0,60	0,84	55	28	12	5
10 à 15 cm	-	-	1,1	50	0,71	0,74	42	25	9	24
15 à 20 cm	-	-	-	30	0,73	0,75	35	30	15	20

3.2 Etudes sur le terrain du vieillissement et du brûlage du pétrole dans l'Ontario

3.2.1 Méthodologie

Des déversements de pétrole ont été effectués à la station de recherches de l'Université de Toronto à Baie du Doré, près de Douglas Point, sur les côtes du Lac Huron (Ontario). Environ trois semaines avant le déversement, le site a été préparé. On a construit huit anneaux en aluminium de 15 cm de haut, ayant un périmètre de 4,83 m, ce qui correspond à un diamètre de 1,54 m et à une superficie de 1,86 m^2. Le sol dans les anneaux était formé du sol de surface local mélangé avec environ 30 litres de tourbe par anneau, donnant ainsi un sol de qualité légère et à teneur assez élevée en matière organique. On a semé de l'herbe, un mélange de pâturin des prés, de fétuque rouge et d'ivraie de perse, et on a laissé pousser le tout pendant environ trois semaines avant le déversement.

Le déversement a été effectué le 20 juillet 1977 dans l'après-midi, alors que la température était de 30°C et que les vents étaient légers, atteignant de 16 à 20 km/h. On doit faire remarquer que dans ces conditions

chaudes inhabituelles, le pétrole s'est évaporé rapidement. On avait obtenu de la raffinerie BP d'Oakville 408 litres de pétrole de l'Alberta, et on avait utilisé ce mélange léger corrosif dans l'expérience.

La procédure générale consistait à mesurer un volume de pétrole et à le déverser d'une façon uniforme à l'intérieur d'un anneau en utilisant un arrosoir. Dans certains cas, on a mis le feu au sol imbibé de pétrole et dans d'autres, on a ajouté des engrais. L'engrais était à haute teneur d'azote, 21%, (5,25% étant insoluble dans l'eau), et 7,0% de P_2O_5 et 7,0% de K_2O.

Les variables qu'on a jugé intéressantes sont trois niveaux de dosage de pétrole (litres/m^2), le brûlage par rapport au non-brûlage, et l'addition d'engrais par rapport à la non-addition d'engrais. Une conception expérimentale complète avec une réplication adéquate aurait demandé environ vingt sites et environ 1 m^3 (220 gallons) de pétrole, ce qui dépassait les ressources disponibles. L'étude effectuée sur huit sites seulement doit être considérée comme une étude d'exploration plutôt qu'une étude concluante des effets du pétrole sur le sol.

Le tableau 3.2 donne le résumé des détails des différents traitements. Pour les sites devant être brûlés, on a laissé le pétrole s'imbiber dans le sol pendant 2 minutes avant l'allumage. L'épandage d'engrais sur les cercles 1 et 5 a été effectué deux heures après que les opérations précédentes eurent été complétés.

Tableau 3.2: Déversements de pétrole et traitements dans les différentes parcelles

Numéro	Quantité de pétrole déversé (litres)	Brûlage après déversement	Durée du brûlage (minutes)	Quantité d'engrais ajouté (g)
1	45	Oui, très vigoureux	30	400
2	45	Non	-	Néant
3	45	Oui, vigoureux	7	Néant
4	22,5	Non	-	Néant
5	45	Non	-	400
6	67,5	Non	-	Néant
7	67,5	Oui, assez vigoureux	20	Néant
8 (A,B)	45	Non	-	Néant

La parcelle 8 a été conçue pour étudier l'activité microbienne et la dégradation du pétrole. La moitié de cette parcelle (8A) était couverte d'une mince planche de bois, placée à 15 cm environ au-dessus de la surface du sol pour empêcher que la lumière du soleil ne tombe directement sur la surface du sol. Cet écran a été utilisé pour examiner l'hyopothèse qui veut que

l'activité microbienne et la dégradation du pétrole soient amplifiées par la lumière directe du soleil. La circulation de l'air au-dessus de la surface du sol n'était pas sensiblement modifiée.

L'expérience comportait donc trois quantités de pétrole, 22,5, 45 et 67,5 litres (5, 10 et 15 gallons), réparties de la façon suivante: parcelle 4, 22,5 litres, parcelles 6 et 7, 67,5 litres et le reste des parcelles, 45 litres. La parcelle 7 a été brûlée alors que la parcelle 6 ne l'a pas été. L'effet du brûlage avec 45 litres et avec 67,5 litres, sur des parcelles sans engrais, peut-être observé en comparant d'un côté les parcelles 6 et 7 et de l'autre les parcelles 3 et 8. L'effet de l'addition d'engrais peut être constaté en comparant les parcelles 1 et 3 qui ont été brûlées et les parcelles 2 et 5 qui ne l'ont pas été. Finalement, ayant couvert une partie de la parcelle 8, on peut examiner de façon assez grossière l'effet de la lumière du soleil.

Etant donné le risque d'incendie dans cette région (étant au voisinage d'une forêt et le temps pendant les derniers jours ayant été sec), on a hésité avant d'allumer le feu. Au premier site (parcelle 2) on a laissé le pétrole imbiber le sol pendant 15 minutes. Il n'y avait plus

d'accumulation de pétrole en surface, bien que la végétation ait été bien mouillée de pétrole. Les tentatives pour allumer le pétrole n'ont pas réussi et on a décidé d'utiliser ce site comme un site non brûlé. Par la suite, on a constaté que le brûlage devait se faire quelques minutes après le déversement, sinon la perte de produits volatils par évaporation et la perte de pétrole par pénétration dans le sol empêchaient l'allumage. En général, lorsqu'il n'y avait pas d'accumulation de pétrole à la surface, il était très difficile de procéder à l'allumage. Une fois le pétrole allumé avec succès, il semble qu'un certain effet d'aspiration par évaporation, faisait remonter le pétrole du sol à la surface sous forme de vapeur qui brûlait. Cela pourrait indiquer que la quantité de pétrole qui brûle effectivement dépend:

i) de la pénétration verticale du pétrole dans le sol;

ii) du temps qui s'est écoulé entre le déversement et le brûlage, et

iii) des conditions ambiantes d'évaporation de même que de la volatilité du pétrole.

Après fertilisation et brûlage, on a prélevé des échantillons de sol à chaque site. On a utilisé pour

cela des boîtes de boissons gazeuses dont on a enlevé le couvercle. La boîte était enfoncée dans le sol pour obtenir un échantillon de 10 cm d'épaisseur et de 5 cm de diamètre environ. Ces échantillons étaient placés rapidement dans des sacs en plastique, puis scellés et stockés dans un réfrigérateur pour analyse ultérieure par chromatogrpahie en phase gazeuse.

De plus, un échantillon composite du sol avait été pris avant le déversement et analysé pour déterminer, pour la masse spécifique totale, la teneur en humidité, la teneur en matières organiques et le volume d'air. On devrait signaler que malgré tous les efforts déployés pour obtenir des échantillons homogènes, des différences dans les propriétés du sol peuvent exister d'un site à l'autre et à l'intérieur d'un même site. On a visité le site périodiquement en 1977 et en 1978.

3.2.2 Observations et résultats

On s'attendait à une restauration de la couverture végétale sur les sites en 1978, et afin de vérifier si la chose était possible, on a semé périodiquement de petites quantités de graines d'herbe sur le site. A l'automne 1978, on a observé quelques rares cas de repousse notable. Sur certains sites, de petites plaques d'herbe

ont commencé à pousser au fond des trous laissés par le prélèvement des échantillons du sol. Sur d'autres sites, des plantes, dont les racines étaient peut-être présentes au moment du brûlage mais bien au-dessous du niveau du pétrole, s'étaient établies.

La croissance la plus évidente s'est produite au site numéro 4 qui avait reçu le moins de pétrole (22,5 litres). Si on considère les sites qui avaient reçu 45 litres de pétrole, la plus grande croissance s'est faite sur le site numéro 5 où aucun brûlage n'avait été effectué mais où on avait utilisé des engrais. Les sites 1, 2 et 3 présentaient les mêmes caractéristiques, c'est-à-dire seulement quelques petites touffes d'herbe alors qu'aucune végétation n'apparaissait sur le site 8 non plus que sur les deux sites les plus fortement imbibés de pétrole (6 et 7).

En 1979, deux ans après le déversement, on a de nouveau visité les sites. On pouvait alors constater une augmentation générale de la végétation mais les effets herbicides du pétrole étaient toujours évidents. Les sites fortement imbibés de pétrole (6 et 7) ne présentaient encore aucune croissance; il était donc impossible de dire si le brûlage améliore ou retarde la

restauration. Les sites moyennement imbibés de pétrole montraient une restauration de la couverture végétale importante et on pense qu'après labourage il serait difficile de voir la différence avec un site non imbibé de pétrole. La plus forte croissance s'était produite au site 5 auquel on avait ajouté des engrais, mais qu'on n'avait pas brûlé, suivi par le site 2 qui n'avait pas été brûlé non plus, mais auquel on n'avait pas ajouté d'engrais. Les sites brûlés (1 et 3) avaient légèrement moins de végétation. Le site le moins imbibé de pétrole (4) présentait une abondante végétation.

3.2.3 Discussion

Les résultats obtenus, bien que uniquement qualitatifs, concordent avec ceux observés dans le Nord. Il semble que les sites imbibés de pétrole restent "toxiques" et ne peuvent supporter la restauration pendant au moins un an et probablement même pendant plusieurs années. Semer pendant cette période n'est pas très utile, bien que l'addition d'engrais puisse être bénéfique. Il serait intéressant d'établir les raisons de cette toxicité prolongée. L'examen du site et des graines a montré que les graines avaient germé. Une certaine croissance radiculaire était évidente, mais tous les plants étaient morts, ce que plusieurs raisons peuvent expliquer.

Il est possible que le pétrole contienne des hydrocarbures de nature herbicide. Néanmoins, cet effet n'est probablement pas fort à la surface du sol pendant une longue période, à cause de l'évaporation. Le fait que certaines plantes étaient capables de pousser à travers la couche imbibée de pétrole suggère que l'effet toxique n'est pas fort. La restauration de la couverture végétale au fond des trous d'échantillonnage montre que, bien que l'eau dans le sol puisse être contaminée avec du pétrole, la concentration n'est pas suffisante pour retarder la croissance dans les régions très proches du site imbibé de pétrole.

L'effet physique du pétrole sur la structure du sol et sur sa capacité de supporter une régénération est probablement aussi important. Le sol imbibé de pétrole était plus sombre, d'aspect huileux et de caractère apparemment hydrophobe. En conséquence, il se peut que pendant les périodes de temps chaud et sec, le sol se dessèche et les jeunes plants se déshydratent. Le brûlage peut aggraver cet effet en réduisant la quantité de matières organiques et en forçant le pétrole chaud dans les interstices des matières organiques et minérales qui, au moment du déversement, étaient imbibées d'une eau qui se serait opposée à la pénétration du pétrole.

L'abaissement de l'albédo de la surface peut aussi contribuer à la chaleur et au séchage. A l'appui de cette interprétation physique de la toxicité, on a observé que certains échantillons de sol imbibé de pétrole pris sur le site et maintenus humides artificiellement au laboratoire dans des boîtes de pétri, étaient capables de supporter la germination et la croissance de graines d'herbe. Par conséquent, il faudrait porter davantage d'attention aux mesures qui restaurent la structure physique du sol plutôt qu'à la condition chimique. Une des approches évidentes est l'incorporation de sols hautement hydrophiles à un moment approprié après le déversement, dans le but d'améliorer la rétention d'eau.

Ces résultats en Ontario ont conduit à un certain nombre de conclusions spéculatives et non significatives du point de vue statistique.

i) Le déversement de pétrole à un taux de 22,5 litres par parcelle (c'est-à-dire 0,012 m^3/m^2 ou 1,2 cm d'épaisseur) donne des conditions toxiques pendant un an, mais une restauration notable dans la seconde année. Après deux ans, le site n'est probablement plus vraiment contaminé.

ii) Le déversement du pétrole à un taux de 45 litres par parcelle (c'est-à-dire 0,024 m^3m^2 ou 2,4 cm d'épaisseur) donne des conditions toxiques qui persistent jusqu'à la deuxième année, mais il est probable qu'après trois ans on ne voit plus guère d'effet. Doubler la dose de pétrole semble doubler approximativement le temps de restauration.

iii) Lorsque le taux de déversement est de 67,5 litres (c'est-à-dire 0,036 m^3/m^2 ou 3,6 cm d'épaisseur) les conditions toxiques persistent pendant plus de deux ans.

iv) Les résultats montrent que le brûlage peut avoir un léger effet de retard sur la restauration mais l'effet n'est certainement pas mesurable à partir de ces expériences. L'addition d'engrais améliore probablement le taux de restauration, mais là encore les résultats ne sont pas significatifs du point de vue statistique. Du point de vue du nettoyage, il semble que le brûlage peut être la solution la plus souhaitable lorsque le pétrole se trouve dans des poches profondes ou sur un sol gelé ou imbibé d'eau. Lorsque le pétrole a pénétré dans le sol, le brûlage ne semble pas être une technique utile. Les études faites par d'autres chercheurs sur l'addition

d'engrais indiquent que l'addition d'azote et de phosphore pour la restauration d'un équilibre C-N-P raisonnable est très souhaitable.

Il est intéressant de comparer les résultats de Norman Wells avec ceux de l'Ontario. Une interprétation des résultats du Nord montre que le pétrole se dégrade, pour atteindre une condition non "toxique", par évaporation, biodégradation et autres processus à un taux effectif de l'ordre de 6 mm de pétrole en trois ans ou 2 mm/année. Les erreurs sur ce taux ne dépassent probablement pas $\pm$ 1 mm/année. Si le taux est constant, le déversement de 1973 peut alors prendre de 8 à 25 années à disparaître complètement, la meilleure estimation étant de 12 années.

Les résultats de l'Ontario montrent des taux plus élevés, de l'ordre de 10 mm par an, soit cinq fois plus. On peut attribuer ceci à une période plus longue de temps au-dessus de 0°C dans l'Ontario, 250 jours comparé à 135 jours dans le Nord, ce qui introduit un facteur de l'ordre de deux. De plus, pendant la période sans gel, les températures du sol sont plus élevées dans l'Ontario, ce qui donne probablement un second doublement des taux. Il serait intéressant d'étudier une série de déversements similaires dans des conditions climatiques différentes

pour élucider la dépendance du taux de restauration sur le climat. En l'abscence de telles données, la meilleure estimation qu'on peut faire actuellement, est que les processus naturels du sol semblent capables de "détoxiquer" le pétrole à un taux de 2 $\pm$ 1 mm/année dans la vallée du Mackenzie et de 10 $\pm$ 3 mm/année dans le sud de l'Ontario. On peut faire quelques modestes extrapolations à d'autres conditions, par exemple, aux îles arctiques.

Finalement on doit souligner qu'il ne faut pas prendre ces quantités comme des taux de dégradation mesurés d'une façon précise. Il ne s'agit que d'estimations approximatives et simplistes des taux nets d'une multitude de processus physiques et biologiques, complexes et interactifs. Beaucoup plus de travail devait être effectué avant que les taux de restauration puissent être prévus d'une façon précise à partir des conditions de déversements locaux. La contribution la plus utile de ce travail est probablement d'indiquer qu'une méthode raisonnable de prévision pourrait être établie pour estimer les taux de dégradation et de "détoxication" du pétrole dans diverses régions climatiques et pour des taux de déversement de pétrole différents.

3.3 Etudes en laboratoire de l'évaporation de pétrole dans les sols

3.3.1 Méthodologie

Compte tenu de l'importance de l'évaporation au début du déversement et de la réduction apparemment significative des taux d'évaporation du pétrole piégé en profondeur dans le sol, on a entrepris un certain nombre d'expériences pour élucider et chiffrer les vitesses auxquelles le pétrole s'évapore du sol. On a procédé à deux groupes d'expériences, le premier consistant en une étude exploratoire de l'évaporation du pétrole à partir d'un récipient profond rempli de sol et le second, en une expérience contrôlée de façon plus précise au cours de laquelle l'évaporation dans des lits de sable est étudiée.

Evaporation naturelle dans l'environnement

Dans la première étude, on a rempli deux récipients métalliques de 60 cm de long sur 60 cm de large et de 30,5 cm de profondeur avec un sol constitué d'un mélange d'un volume de sable blanc fin et de trois volumes de tourbe. Quelque neuf litres ou 7,6 kg de pétrole brut de Norman Wells ont été déversés uniformément sur le sol.

La dose était donc de 21 kg/m^2. Ces récipients étaient placés sur le toit du Wallberg Building, du département de génie chimique et de chimie appliquée de l'Université de Toronto, dans un endroit abrité. Au cours de l'expérience, on a enregistré les températures, la vitesse du vent et les précipitations de pluie et de neige. La porosité du sol était de 0,49.

Une heure après le déversement on a prélevé des échantillons du sol en introduisant verticalement dans le sol un tube en métal de 5 cm de diamètre, et on a enlevé 7,5 cm environ de sol imbibé de pétrole. L'échantillon fut ensuite divisé en deux portions: les 2,5 cm de surface et les 5 cm inférieurs, qui furent scellées dans des ballons séparés.

Le but de l'échantillonnage et de l'analyse était de déterminer l'importance de l'évaporation subie par chaque échantillon de pétrole, par exemple une perte de masse de 20 p. 100. Nous avons là une analyse difficile car elle suppose d'abord la séparation du pétrole du sol sans autre évaporation, puis une analyse de l'échantillon de pétrole. On a mis au point une nouvelle technique, décrite en détail dans l'appendice I, en vertu de laquelle chaque échantillon de sol est soumis à une évaporation sous vide et le pétrole brut volatil condensé dans deux pièges d'azote liquide.

Ces condensats ont été mis dans des fioles à échantillon fermées, en téflon, qu'on a placées au réfrigérateur. L'échantillon de sol résiduel a été extrait au soxhlet avec du benzène. Les extraits de benzène ont d'abord été concentrés au moyen d'un évaporateur tournant de Buchi et puis gardés dans un dessicateur sous vide pour enlever les dernières traces de benzène. On a alors analysé tous les échantillons de pétrole récupérés par chromatographie en phase gazeuse.

Evaporation en soufflerie

Dans la seconde étude, on a utilisé un certain nombre de cylindres en verre contenant du sable enrobé de pétrole synthétique. Ces cylindres ont un diamètre interne de 8 cm, une hauteur de 19 cm et un fond métallique perforé. Ils contenaient 905 cm^3 de sable, soit une hauteur de 18 cm. Le pétrole synthétique comprend des masses égales de n-octane, n-décane, n-dodécane et n-tétradécane (qualité réactif de Kodak). La masse volumique de ce pétrole est de 744 kg/m^3. Les proportions de pétrole synthétique et de sable ont été trouvées par tâtonnement de telle façon que le pétrole qui enrobe le sable ne s'égoutte pas par le fond métallique perforé du cylindre après cinq heures. Ainsi 905 ml de sable grossier

(maille 8-10) exige 56 ml de pétrole synthétique alors que le même volume de sable plus fin (maille 25-30) demande 75 ml de pétrole. L'enrobage était effectué en agitant le sable et le pétrole dans un erlenemeyer de deux litres, hermétiquement fermé. Le sable était alors transvasé dans les cylindres de verre qu'on remplissait jusqu'à un centimètre du sommet. Ces cylindres étaient alors placés à l'intérieur d'une soufflerie dans laquelle la partie supérieure du sable était exposée à un courant d'air uniforme et à une température constante. A intervalles réguliers, on sortait un cylindre de verre et on enlevait son contenu, le sable était divisé en quatre couches égales (4,5 cm chacune) qui étaient extraites avec 15-20 ml de n-pentane. On laissait les extraits dans une hotte jusqu'à ce que la plus grande partie du n-pentane soit évaporée. On déterminait alors sa composition par chromatographie en phase gazeuse pour obtenir les rapports des pics d'hydrocarbures. On peut déterminer l'importance de l'évaporation subie par le pétrole à partir de ces rapports. La fraction vide du sable fin était de 0,37 et celle du sable grossier de 0,42.

Les taux ou les concentrations de pétrole étaient pour le sable fin: 0,015 m^3/m^2 (1,5 cm d'épaisseur) ou 11,1 kg/m^2 et pour le sable grossier: 0,011 m^3/m^2 (1,1 cm d'épaisseur) ou 8,2 kg/m^2.

3.3.2 Mise au point d'un modèle mathématique d'évaporation du pétrole à partir des sols

L'objectif de la mise au point d'un modèle d'évaporation du pétrole à partir du sol est d'obtenir un ensemble d'équations relativement simples utilisable pour prévoir le taux auquel une quantité donnée d'un pétrole donné pourra s'évaporer lorsqu'elle est déversée sur le sol. Il existe pour ce problème trois aspects qui doivent être quantifiés: (i) les caractéristiques de volatilité du pétrole qui sont assez complexes pour un pétrole brut mais simples pour un hydrocarbure pur; (ii) les propriétés de diffusion ou de transport du sol et, (iii) les interactions de sorption entre le pétrole et le sol. Etant donné sa complexité, on ne tient pas compte ici de l'effet de sorption. De plus, on suppose qu'il existe toujours une température constante à toutes les profondeurs et on suppose aussi que le sol est homogène. On ne tient pas compte non plus du transport du pétrole en association avec l'eau. On ne considère pas la simplification de la sorption comme sérieuse dans le cas de l'évaporation du pétrole où, par exemple, la quantité de pétrole est si grande que les effets de sorption en deviennent négligeables. Les interactions avec l'eau sont légères à cause de la faible solubilité du pétrole.

Dans le cas de l'évaporation de pesticides plus polaires, présents en plus petites quantités, il serait important d'inclure de tels effets dans un modèle.

L'approche adoptée ici est d'abord d'obtenir une expression de la volatilité du pétrole brut et d'autres produits pétroliers. On montre ensuite que la fraction du pétrole qui s'est évaporée s'exprime le mieux (pour une température donnée) en fonction d'une "exposition à l'évaporation" qui est une combinaison de la superficie du pétrole par unité de volume, du taux de disparition par diffusion de la vapeur de pétrole à partir de la surface du pétrole, et du temps. Enfin, l'exposition à l'évaporation est liée à la condition et à la durée du pétrole dans le sol. Pour un déversement de pétrole donné, le calcul de la fraction de pétrole évaporée à une profondeur et à un temps donnés, demande donc le calcul de l'exposition, après quoi la fraction de pétrole évaporée peut être déterminée pour la température moyenne présumée et la volatilité donnée du pétrole.

Caractéristiques de volatilité du pétrole

Le traitement qui suit est une description sommaire d'une étude plus détaillée effectuée par Mackay et Paterson (1979). La volatilité d'un mélange liquide (tel que le

pétrole brut) peut être exprimée comme une fonction de la température T (K), du point d'ébullition initial T_o (K) ou d'une pression de vapeur initiale P_o (atm) et d'une constante C qui caractérise la chute de la pression de vapeur (ou la montée du point d'ébullition) au fur et à mesure que l'évaporation se poursuit. Pour les liquides purs, ayant une pression de vapeur constante au cours de l'évaporation, C est égal à zéro.

On peut montrer que C peut être obtenu à partir d'une courbe du point d'ébullition du pétrole en fonction de la fraction volumique disitllée (F), la pente étant $(T_E C/10,6)$ où T_E est la température environnementale importante. On peut aussi obtenir P_o à partir de la courbe du point d'ébullition en lisant la valeur pour T_o directement et en calculant P_o à partir de cette courbe:

$$P_o = \exp\ (10,6\ (1 - T_o/T_E))$$

On peut aussi voir que la pression de vapeur du pétrole P_E peut être calculée à n'importe quelle température et la valeur de F à partir de:

$$\ln P_E = \ln P_o - CF = 10,6\ (1 - T_o/T_E) - CF$$

où P_o et C sont les valeurs appropriées à la température de l'environnement T_E.

Un pétrole brut normal ayant un point d'ébullition initial de 80 °C aura un P_o de 0,04 atm à 0 °C et une valeur C de 10,0.

Exposition à l'évaporation

Lorsque du pétrole s'évapore à partir d'une poche où il est bien mélangé verticalement, on peut montrer que la fraction volumique du pétrole évaporé F dépend de P_o et de C et d'une exposition à l'évaporation E comme suit:

$$F = (1/C)\ (\ln P_o + \ln(CE + 1/P_o))$$

Si C est égal à zéro l'équation devient:

$$F = EP_o$$

Le groupe E est exprimé en atm^{-1} et est donné par:

$$E = K_M Avt/RTV_o$$

où K_M est le coefficient de transfert de la masse à l'évaporation (m/s) (qui dépend principalement de la vitesse du vent), A représente la superficie du déversement (m^2), v est le volume molaire du liquide

qui s'est évaporé (m^3/gmol), t est le temps (s), R est la constante des gaz (82 x 10^{-6} atm m^3/gmol K), T est la température (K) et V est le volume du pétrole (m^3). Le groupe V_o/A représente l'épaisseur de la nappe de pétrole. Le caractère important de E est qu'il est lié linéairement au temps.

La signification physique de E est qu'on peut le considérer comme le nombre de moles de vapeur (de pétrole et d'air) qui ont quitté le déversement par mole de pétrole se trouvant à l'origine dans le déversement. Ainsi, si la pression de vapeur du liquide est 1 atm et que le liquide est pur, F devient l'unité (tout le pétrole s'évapore) lorsque E est égal à l'unité. Si P_E est égal à 0,1 atm, on aura une évaporation complète lorsque E est égal à 10. Pour des pétroles bruts de faible volatilité, E pourrait atteindre 100 ou plus avant qu'une évaporation convenable se produise.

Ces équations suggèrent une autre solution pour déterminer C et P_o par évaporation directe de pétrole dans une cuve placée dans une soufflerie. Si on contrôle le volume du pétrole en fonction du temps et qu'un liquide pur de pression de vapeur connue est évaporé simultanément (pour obtenir K_M) on peut construire une

courbe de F en fonction de E pour une valeur présumée de v. On peut placer les valeurs de P_o et C sur cette courbe, étant donné que P est la pente de dF/dE lorsque E est égal à zéro et 1/C est la pente dF/dmE pour des grandes valeurs de E, c'est-à-dire $E \gg 1/CP_o$. Une courbe de F en fonction de ln E ou mt pourrait alors être à peu près linéaire, selon une observation faite auparavant par Mackay et al (1975).

Il est peut-être souhaitable que l'on en vienne à construire un ensemble de courbes de F en fonction de E pour différentes températures probables de l'environnement.

Pour une poche de pétrole, le calcul de la fraction évaporée est ainsi fait sans complication; les propriétés du pétrole sont utilisées pour produire les constantes P_o et C, les dimensions et l'heure, etc., du déversement donne l'exposition E, et on peut alors calculer directement F. Pour le pétrole qui a pénétré dans le sol, la situation est plus complexe car il faut utiliser une expression différente pour calculer E.

Calcul de l'exposition dans les sols

Lorsqu'il s'agit d'un liquide pur s'évaporant à partir d'un sol, il est possible de produire une solution

analytique pour le taux d'évaporation. En pratique, le liquide commence à s'évaporer à la surface, enlevant du liquide du sol. Un front d'évaporation se déplace ainsi verticalement vers le sol, au-dessus de ce front le sol ne contient pas de liquide, et au-dessous du front le liquide n'est pas encore affecté par l'évaporation. La vitesse de ce front diminue au fur et à mesure qu'il pénètre plus profondément car la vapeur doit se diffuser sur un chemin plus long avec un gradient de concentration plus petit. Le délai T(s) qu'il faut pour atteindre la profondeur Z (m) est:

$$T = Z^2 \, RTM/2D_E P$$

où M est la concentration du liquide dans le sol (mol/m^3), D_E est la diffusivité effective de la vapeur (m^2/s) et P est la pression de vapeur du liquide. Il est intéressant de remarquer que cette équation est la même que celle qui décrit l'augmentation de l'épaisseur de la glace dans des conditions de gel si D_E est remplacé par la conductivité thermique et (RTM/P) est remplacé par la chaleur volumétrique de fusion.

L'exposition nécessaire pour atteindre l'évaporation complète à la profondeur z est 1/P ou ($2D_E \, T/Z^2 RTM$). Une courbe de E en fonction du temps donne E égal à

zéro jusqu'à T lorsqu'il augmente instantanément jusqu'à 1/P. Pour un mélange de pétrole, ce changement de palier est transformé en une forme sigmoide plus douce, l'évaporation des produits plus volatils se produisant avant T et celle de produits moins volatils survenant plus tard. Il est souhaitable d'obtenir une expression pour cette courbe sigmoide, cependant la déviation analytique est probablement impossible et le résultat serait trop complexe pour être utilisé pratiquement.

Afin d'obtenir une expression, il est d'abord nécessaire d'obtenir quelques courbes d'exposition en fonction du temps. Ceci a été fait grâce à un programme informatique capable d'effectuer une intégration numérique de différences finies du comportement de l'évaporation d'un système à deux éléments. On a étudié les effets des variables D_E, Z et M et les résultats ont été ajustés pour donner une équation empirique.

$$E = 0,6G\ (1 - \exp\ (-30\ (GP_o)^2\ (1/\ GP_o)$$

où $G = tD_E/Z^2MRT$

Le groupe G est la quantité analogue pour les sols à E pour l'évaporation dans les poches, le terme MZ dans G

étant l'équivalent de V_o/vA dans E, les deux étant le nombre de moles de pétrole par mètre carré de surface horizontale. G et E s'expriment en atm^{-1}. La figure 3.1 représente une courbe montrant l'accord entre l'équation empirique et les résultats calculés.

La figure illustre aussi la nature du processus d'évaporation et suggère qu'il y a trois régimes qui s'appliquent, chacun correspondant à la dominance d'un terme dans l'équation ci-dessus.

Prenons par exemmple la courbe à 3,5 cm de profondeur, les constantes sont telles que à 1000s, G est environ égal à 12 et GP est environ égal à 0,08. A des temps plus courts que celui-ci, le terme exponentiel $(1 - {}^{o}_{exp}(-30\ (GP_o)^2)$ devient très petit. Ce régime correspond au délai qui dans ce cas est égal environ à 1000 s à 3,5 cm de profondeur. C'est seulement lorsque GP_o atteint 0,2 que ce terme atteint 0,7.

La second régime d'évaporation active se produit lorsque GP dépasse 0,2 et jusqu'à ce qu'il atteigne environ 1,5, lorsque E est approximativement égal à l'unité. Lorsque E est égal à l'unité pour un liquide pur, l'évaporation est complète.

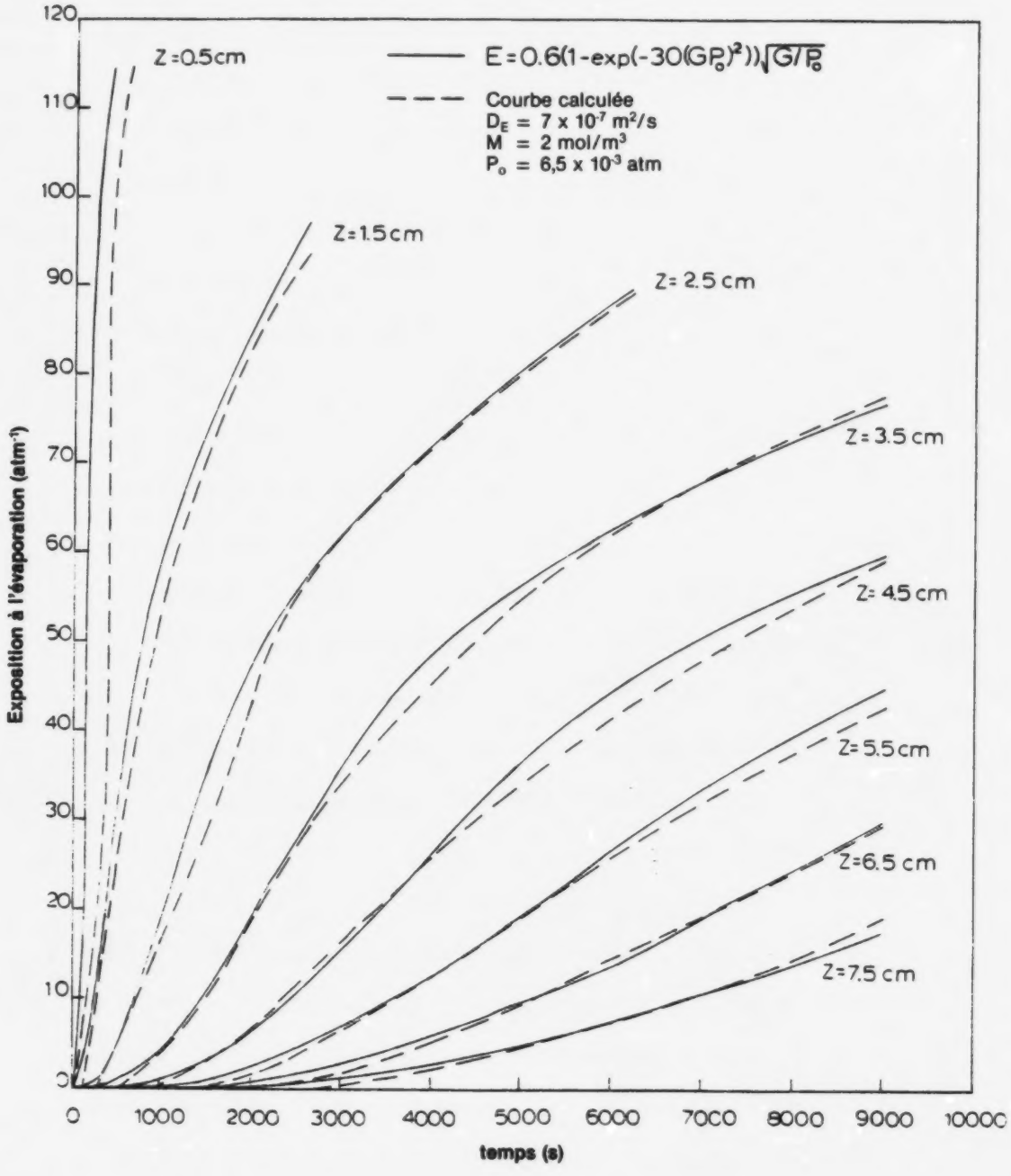

Figure 3.1 Comparaison des expositions calculées (à partir d'une simulation numérique) avec l'équation proposée.

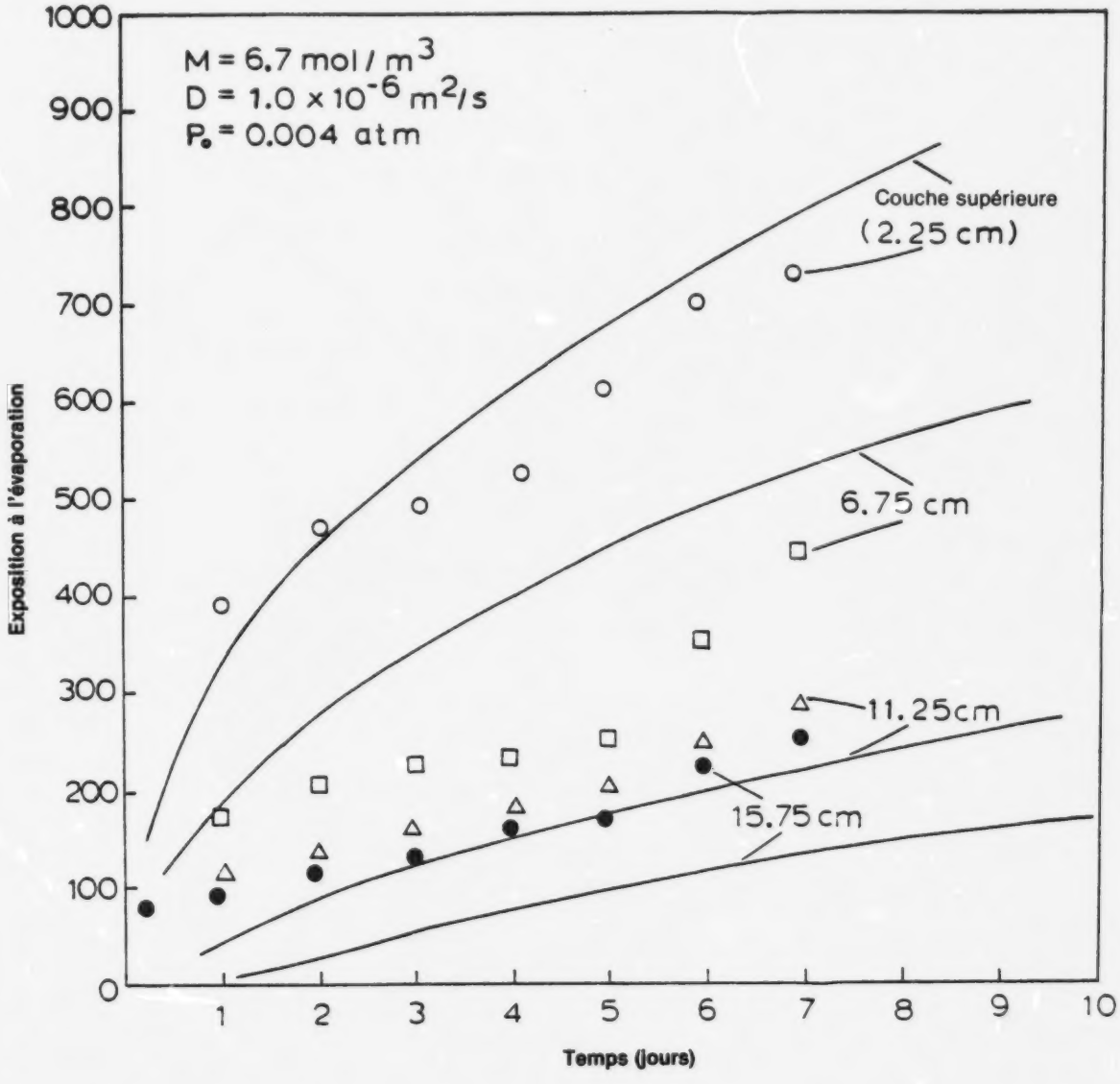

Figure 3.2 Comparaison des expositions expérimentales et prévues pour l'évaporation de pétrole à partir d'un sable fin.

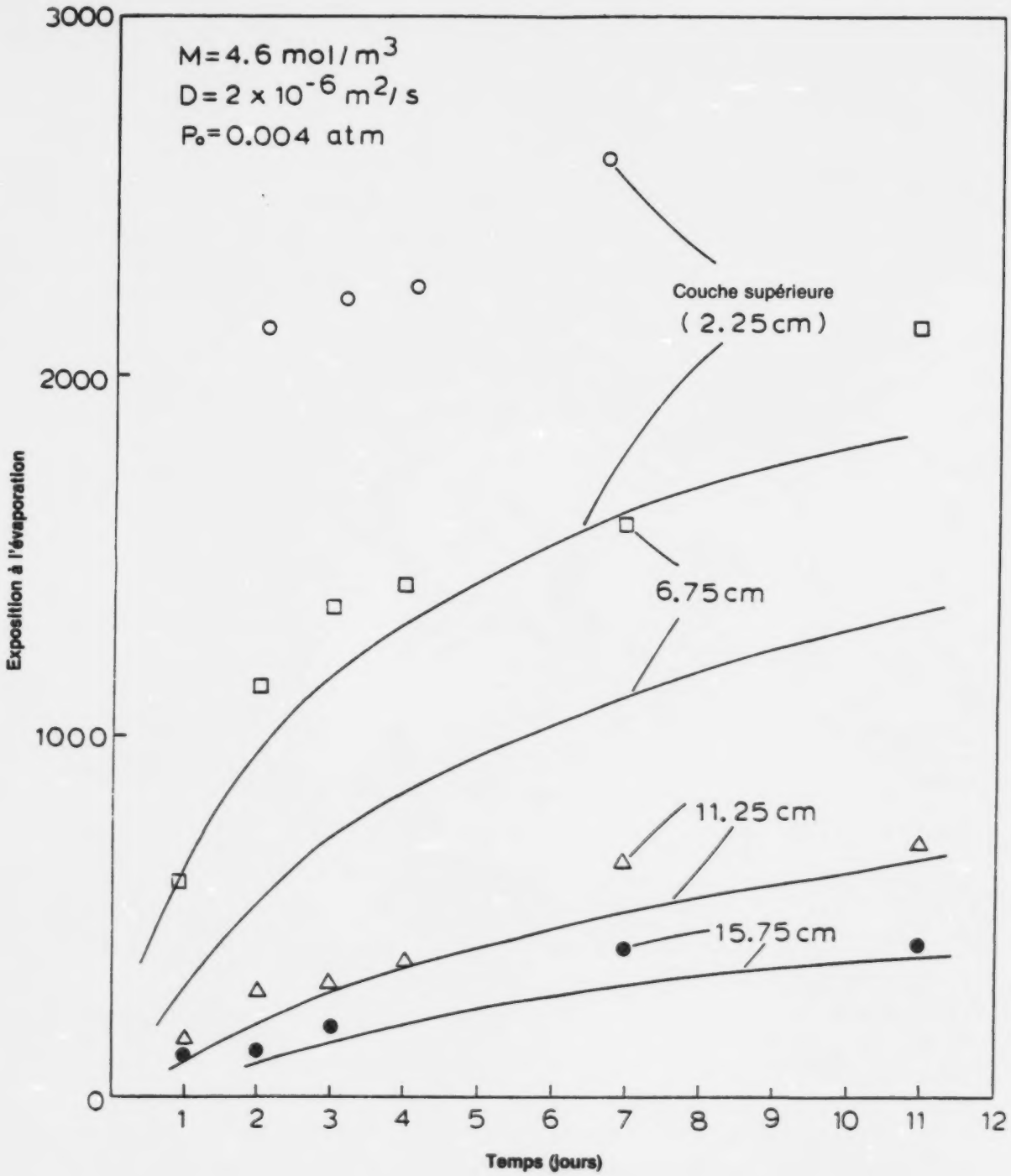

Figure 3.3 Comparaison des expositions expérimentales et prévues pour une évaporation de pétrole à partir d'un sable grossier.

Au-delà de ce temps, l'évaporation active s'arrête et la concentration est dominée par l'équilibre dû à la vapeur venant du sol au-dessous. Lorsque GP_o augmente l'exposition E continue à augmenter mais le terme ($1/GP_o$) devient plus important.

A partir de ce moment il se produit alors très peu d'évaporation dans ce régime et l'intérêt pratique est petit car le pétrole a perdu ses produits les plus volatils. D'un point de vue pratique, la période d'évaporation active est plus intéressante lorsque G et E ont à peu près les mêmes valeurs et GP_o se trouve dans l'intervalle 0,2 et 2,0. Pour un pétrole brut moyen dont la pression ou P_o est égal à 0,04 atm, ceci correspond à des valeurs de G et E allant de 5 à 50.

En résumé, cette équation permet de faire des estimations sur le comportement à l'évaporation d'un pétrole brut dans le sol de la façon suivante. Pour un pétrole donné, dans des conditions de déversement et une diffusibilité données, la relation entre G, t et Z peut être calculée de la façon suivante:

$G = Kt/Z^2$ où K est une constante.

Il y aura un retard à chaque profondeur correspondant au temps jusqu'à ce que GP_o atteigne 0,2 ou t devienne 0,2 Z^2/KP_o. L'évaporation se poursuit alors d'une façon active jusqu'à l'apparition de l'évaporation passive.

Si on prend l'exemple des déversements de la baie du Doré, on pense que la diffusibilité du sol est de l'ordre de $7 \times 10^{-7} m^2/s$. Les déversements de 45 litres correspondaient environ à 150 moles. En supposant une pénétration de 20 cm, la concentration du pétrole sur la parcelle de 1,86 m^2 (0,372 m^3) est de 400 mol/m^3 (c'est-à-dire M). Si on prend RT égal à 0,024 on a une constante K, (D_E/MRT) de $7,3 \times 10^{-8}$. Etant donné que P_o est égal à 0,04 environ, les délais deviennent:

$$t = 0,2\ Z^2/(7,3 \times 10^{-8} \times 0,04) = 6,8 \times 10^7\ Z_2$$

à 1 cm (Z = 0,01) t est égal à 6850 s ou presque 2 heures. A 3,5 cm t est égal à 1 jour et à 10 cm il devient 8 jours.

Environ 25 p. 100 d'évaporation apparaît pour ce pétrole lorsque E est égal à 30 (c'est-à-dire C = 10). Ceci nécessite que G soit égal à 50, ainsi le temps nécessaire est:

$$t = GZ^2/K = 50\ Z^2/7,3 \times 10^{-8} = 6,8 \times 10^8\ Z^2\ s.$$

A 1 cm de profondeur, ce temps est égal à 19 heures, à 2 cm de profondeur il est égal à 3 jours, à 5 cm il est de 20 jours et à 10 cm il est de 80 jours. Par comparaison, une poche de pétrole de 1 cm d'épaisseur prendrait environ une heure pour atteindre ce taux d'évaporation.

Il est peut-être utile de calculer un facteur de retard par lequel le sol inhibe l'évaporation en comparaison à une poche pour le même déversement de pétrole. Une méthode empirique approximative montre que la plus grande évaporation se produit lorsque E est égal à 30 et G égal à 50. En remplaçant les valeurs normales de K_M de 10^{-2} m/s, de D_E de 10^{-6} m^2/s et d'une profondeur de pénétration Z_M de 0,1 m et en se rappelant que MZ_m est l'équivalent de V_oM/Av:

Pour la poche: $E = 30\ K_M Avt_p/RTV_o$

Pour le sol: $G = 50 = t_s D_E/Z^2MRT$

ainsi $t_s/t_p = (50\ Z^2MRT/D_E)\ /\ (30\ V_oRT/K_MAv)$

$= (1,7 \times 10^4\ Z^2/Z_M = 1,7 \times 10^5\ Z^2$

Lorsque Z est égal à 2,4 mm, ce rapport devient égal à l'unité et le pétrole à cette profondeur s'évapore aussi vite que dans une poche. Le pétrole proche de la surface

s'évapore plus vite dans un sol. Lorsque Z est égal à 1 cm le rapport devient 17, à 5 cm il est de 425 et à 10 cm, de 1700.

Si le pétrole pénètre plus profondément (Z_M augmente), l'effet est de réduire la concentration M. Ainsi, le pétrole proche de la surface atteint un taux donné d'évaporation plus rapidement (car moins de pétrole a besoin de s'évaporer) mais le pétrole proche de la profondeur maximale de pénétration prendra plus de temps pour s'évaporer. Par conséquent il est souhaitable de minimiser la pénétration en profondeur, puisque ceci accélère l'évaporation et par suite la restauration.

Les résultats de l'ajustement de l'équation au sable fin et au sable grossier sont donnés dans les figures 3.2 et 3.3. L'accord entre les valeurs prévues et les valeurs expérimentales est satisfaisant pour le sable fin car on trouve rarement une erreur qui dépasse un facteur de 2. On peut voir une tendance constante pour les couches inférieures qui s'évaporent plus rapidement que prévu, ce qui est peut-être dû à une perte par évaporation à partir des échantillons au cours de l'analyse. Il existe une très grande différence pour les couches supérieures du sable grossier, cette différence pouvant être attribuable à des courants d'air qui se sont établis dans le sable à cause des mouvements de l'air environnant.

Bien que ces taux d'évaporation prévus soient sujets à des erreurs, de l'ordre d'un facteur de 1,5 à 2,0, on doit faire remarquer qu'aucun calcul de ce type n'avait été possible antérieurement et que les conditions physiques réelles que les équations simples veulent représenter sont très complexes et incapables fondamentalement de représentation précise par des équations algébriques simples. Les équations semblent être la méthode la plus simple disponible pour exprimer les taux d'évaporation du pétrole des sols.

La diffusibilité effective D_E est la mieux mesurée pour un sol donné. Cependant, on peut faire une estimation à partir de la fraction vide 0 en utilisant la corrélation ci-dessous provenant des données de Satterfield et Sherwood (1963). Ce problème a aussi été traité par Penman (1940).

$$D_E = D_M 0^{1,5}$$

où D_M est la diffusibilité moléculaire.

4. DISCUSSION: IMPLICATIONS POUR LA RESTAURATION DES SITES IMBIBES DE PETROLE

Le travail décrit dans le présent rapport, tout comme les publications sur la restauration des sites contaminés par le

pétrole, peut être utilisé pour suggérer un certain nombre de principes qui seront utiles pour atténuer les effets des déversements sur terre. On peut classer ces principes en retenue, enlèvement du pétrole, conditionnement du sol et restauration de la couverture végétale. Il est bien entendu que les principes normaux de prévention, de détection rapide et d'arrêt des déversements s'appliquent toujours.

Retenue

Il est souhaitable de réduire la superficie du terrain affecté par le pétrole. Les différentes solutions sont de construire des digues ou des barrages de retenue avec de la terre, de la neige, du métal ou du bois ou d'avoir des barrages portatifs, ou encore de construire des tranchées dans la région de façon à dévier le pétrole dans une région de retenue sacrifiée. On pourrait retirer certains avantages en déviant le pétrole dans des régions recouvertes de plastique imperméable au pétrole. Il serait particulièrement souhaitable d'empêcher le pétrole d'atteindre les cours d'eau. Les conditions de travail les plus faciles sont probablement lorsque le terrain est recouvert de neige, le pétrole ayant tendance à imbiber la neige et à s'immobiliser de cette façon. S'il existe un écoulement important d'eau superficielle dans la région, il peut être nécessaire de séparer le pétrole de l'eau dans la zone isolée. Au cours de ces activités de retenue il est souhaitable de

minimiser les pertubations mécaniques du terrain affecté et non affecté et on ne devrait pas oublier que toute exposition du pergélisol peut exiger en fin de compte des mesures de protection.

Il est à remarquer que le pétrole peut couler dans la partie profonde du sol, peut-être sur l'eau, sur de longues distances avant de réapparaître dans les dépressions. Prévenir un tel écoulement en profondeur est évidemment souhaitable, ce qui suppose que l'on creuse des tranchées ou que l'on fasse des encoches dans la nappe de glace.

Green et al (1975) et Allen (1979) ont étudié les différents aspects du problème sur les retenues.

Enlèvement du pétrole

Pour enlever le pétrole se trouvant dans des poches de plusieurs cm de profondeur on peut le pomper dans un camion aspirateur ou dans des fûts. Par exemple, Buhite (1979) décrit la récupération de 15 500 barils de pétrole sur une surface de 2,1 acres après le sabotage de l'oloduc Trans Alaska en juin 1977. La plus grande partie des 500 barils qui restaient a été brûlée.

Il est évident qu'il est très difficile de récupérer du pétrole qui se trouve en nappes minces ou qui a pénétré dans le sol. On peut obtenir une certaine récupération en inondant la région avec de l'eau ou en envoyant l'eau sous pression pour forcer le pétrole à flotter et à sortir du sol. Toute mesure qui amène le pétrole à la surface est avantageuse étant donné que la dégradation en surface est beaucoup plus rapide que celle en profondeur.

Le brûlage (lorsqu'on peut le faire en toute sécurité) a été utilisé avec succès et, bien qu'il existe une certaine controverse au sujet des avantages pour la restauration à long terme, il semble que tant que la masse du sol ne s'échauffe pas d'une façon importante au cours du brûlage, l'effet reste avantageux. Si le sol est gelé ou trempé d'eau, le brûlage ne l'affecterait que très peu. Dans des sols secs le brûlage peut changer la texture du sol et par conséquent donner une pénétration plus profonde de pétrole; il peut laisser un résidu toxique et tuer la végétation profondément enracinée qui aurait pu survivre au déversement. L'effet peut entraîner un retard dans la restauration. Il est à remarquer que le brûlage n'est peut-être possible que si le pétrole est brûlé aussitôt après le déversement ou s'il se trouve dans des poches de plusieurs mm d'épaisseur. Il est difficile de brûler du pétrole vieilli. De plus, le brûlage tend à détruire le pétrole volatil qui aurait été éliminé de toute façon en grande partie par évaporation.

On peut aussi utiliser des absorbants pour récupérer le pétrole bien que l'expérience avec les déversements terrestres soit limitée.

Conditionnement du sol et élimination à long terme du pétrole

Les preuves dont on dispose semblent indiquer que le taux à long terme de restauration du site est contrôlé par deux facteurs, le taux de dégradation du pétrole (surtout par évaporation et biodégradation) et les conditions physiques du sol.

On peut améliorer l'évaporation en exposant le pétrole le plus possible au mouvement de l'air. Des mesures telles que le labourage ou le rassemblement du sol imbibé de pétrole, en tas qu'on retourne fréquemment pour les faire sécher sont souhaitables s'il n'y a aucun danger de dérangement thermique. Si le terrain est sujet à un développement thermokarstique, il est préférable de ne pas toucher le sol. Il serait peut-être avantageux de sécher artificiellement la région en déviant l'eau souterraine. L'intervention la plus dangereuse est de comprimer le sol imbibé de pétrole, car cela réduit la porosité (et par conséquent l'évaporation) et détruit la capacité d'isolement du sol.

On améliore la biodégradation en ajoutant des engrais riches en azote et surtout en phosphate (Westlake et al 1978; McKendrick

et Mitchell, 1978). Des taux d'épandage de l'ordre de 500 à 1 000 lb/acre (ou kg/ha) sont convenables. Le pétrole fournit une source abondante en carbone, ainsi les éléments limitant la croissance bactérienne sont probablement d'abord le phosphore et en second lieu l'azote. Le point de vue prédominant est que l'ensemencement bactérien, c'est-à-dire l'introduction de souches connues pour leur utilisation d'hydrocarbures, est inutile étant donné que de telles souches sont généralement présentes et que leur nombre augmente au fur et à mesure que les conditions deviennent favorables et que le potentiel d'une prolifération involontaire de bactéries pathogènes (donnant des maladies) par une introduction artificielle existe. il est probable que la décomposition microbienne commencera rapidement et dégradera une bonne partie du pétrole après quelques centaines de jours dans des conditions aérées et au-dessus du point de congélation. Dans le Nord, avec bien entendu, un été relativement court, cette intervention pourrait prendre plusieurs années. L'épandage d'engrais devrait se faire une fois les travaux d'enlèvement de pétrole terminés.

Lorsque le sol se couvre d'une croûte d'un matériau relativement imperméable ou est trempé d'eau et devient anaérobie l'évaporation et la biodégradation s'en trouvent réduites. Ceci peut se produire en laissant par erreur des barrages de retenue en place. Rowell et McGill (1978) ont décrit de tels cas et ont

fait remarquer la nécessité de maintenir le sol dans une condition poreuse et aérée. S'il existe une raison importante pour restaurer rapidement la région, il serait souhaitable d'essayer de réduire la nature hydrophobe du sol en mélangeant un sol fortement organique en surface, sans perdre de vue que la décharge et la distribution de grandes quantités de sol peuvent être disruptives en elles-mêmes. Si on considère l'addition du sol supplémentaire il est préférable d'attendre une année pour permettre à l'évaporation de se faire sans en être empêchée par la résistance diffusive supplémentaire provenant du sol ajouté.

Au cours de cette période de récupération à plus long terme qui peut durer de 2 à 5 ans, il est bon de minimiser le trafic sur le terrain contaminé, peut-être même en le clôturant. Des inspections périodiques pour assurer qu'il n'existe aucun mouvement ou interférence important du sol sont souhaitables.

Restauration de la couverture végétale

A long terme, la région retournera probablement à ses conditions originales avec le mélange des espèces végétales propres à la région. Bien qu'il y aura un ensemencement et une recolonisation naturels, il serait souhaitable d'ensemencer artificiellement, de préférence avec des espèces qui poussent

rapidement telles que les graminées natives de la région qui tolèrent le pétrole. Ce sujet a été étudié avec quelques détails par Hutchinson et al. (1978).

Résumé

Ces dernières années on en est arrivé à une meilleure compréhension quantitative des processes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent lorsque du pétrole est déversé sur les sols du Nord. Partant de là, on peut appliquer un certain nombre de principes de sens commun dans le but d'améliorer les taux de processus bénéfiques. La chose la plus importante à se rappeler est que si on traite les sols contaminés par le pétrole, le risque de faire des dégâts plus importants et de plus longue durée existe, même si l'intention est bonne. Souvent, l'absence d'intervention ou de faibles interventions seraient préférables à un bouleversement important du site. L'application prudente de mesures de protection associée à une inspection régulière pourrait accélérer la restauration, réduire les coûts de nettoyage et minimiser le dérangement environnemental.

Bien qu'il soit impossible de prévoir les taux de dégradation de pétrole dans les sols avec quelque précision, il semble que dans les conditions de la vallée du Mackenzie, les processus naturels

de vieillissement et de dégradation soient capables de "détoxifier" une profondeur de 2+ 1 mm de pétrole brut par an. Ceci représente un facteur environ cinq fois plus faible que les taux dans le sud de l'Ontario.

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les déversements de pétrole expérimentaux de 1972 et 1974 effectués à Norman Wells, à Inuvik, à Tuktoyaktuk et à l'île Richards ont fourni, et continuent de fournir, des données intéressantes sur les taux de dégradation du pétrole et sur le processus de restauration de la couverture végétale. Aucun de ces sites de déversement ne montre d'évidence d'instabilité thermique. Les résultats provenant du monitorage de ces sites indiquent que pour une concentration de pétrole de 0,006 m^3/m^2 (correspondant à une épaisseur moyenne de 6 mm), il existe une période de 3 ans environ pendant laquelle le pétrole est facilement détectable et la restauration de la couverture végétale, impossible. Après 3 ans (à Norman Wells), il n'y a pratiquement plus de pétrole dans le sol superficiel. On pense que des concentrations élevées de pétrole donneront une toxicité plus longue, ce qui est le résultat d'une persistance prolongée du pétrole.

Un certain nombre de parcelles d'essai ont été mises en place à la baie du Doré, dans une station expérimentale de l'Ontario, et

ont été soumises à une contamination par le pétrole à différents niveaux. Quelques-unes de ces parcelles ont été brûlées et d'autres ont reçu des engrais. Une certaine régénération s'est faite après l'ensemencement dans la plupart des parcelles légèrement imbibées de pétrole, mais aucune régénération importante ne s'est produite dans les autres parcelles. Le brûlage n'a eu aucun effet bénéfique significatif. On recommande que ces sites soient surveillés pour élucider les changements chimiques du pétrole et pour évaluer la restauration potentielle de la couverture végétale.

On pense que la capacité du sol contaminé par le pétrole à supporter une végétation nouvellement restaurée est en grande partie limitée par la présence de composants toxiques du pétrole (qui sont éliminés par des processus naturels d'évaporation et de biodégradation) et par les conditions physiques du sol, particulièrement son caractère hydrophobe provoqué par le pétrole, qui affecte d'une façon défavorable la rétention de l'eau. Les mesures qui améliorent l'évaporation et la biodégradation et qui restaurent les conditions du sol sont évidemment bénéfiques.

Des méthodes d'échantillonnage et d'analyses ont été mises au point pour la surveillance des changements physiques et chimiques qui se produisent dans le pétrole déversé sur les sols. Une nouvelle méthode consiste à utiliser l'extraction du

pétrole à la vapeur à partir des échantillons de sol. Ceci permet la récupération quantitative des hydrocarbures volatils qui n'ont pu être analysés avec les méthodes d'extraction liquide antérieures.

Des expériences effectuées en laboratoire, sur le taux d'évaporation de pétrole dans les sols, ont abouti à l'établissement d'une équation qui permet pour la première fois d'évaluer le degré d'évaporation de pétrole à des moments variables et à différentes profondeurs dans le sol. Les données de laboratoire ont fourni une estimation des valeurs des paramètres dans cette équation. On recommande que d'autres déterminations plus précises soient faites afin de valider l'équation et de fournir des données plus sûres sur la dépendance du taux de vieillissement vis-à-vis de facteurs tels que la température, le type de sol, la porosité et le degré de contamination par le pétrole.

On a présenté une étude sommaire dans laquelle les conséquences des programmes expérimentaux pour la restauration de sites contaminés par le pétrole ont été discutées et des recommandations quant aux procédures qui pourront améliorer les taux de restauration ont été faites.

BIBLIOGRAPHIE

Allen, A.A. 1979. "Containment and Recovery Techniques for Cold Weather Inland Oil Spills". Proc. 1979 Oil Spill Conference, Los Angeles, p. 345. Amer. Petrol. Inst. Washington, D.C.

Bliss, L.C. et Wein, R.W. 1972. Can. J. Botany 50, 1097.

Buhite, T.R. 1979. "Cleanup of a Cold Weather Terrestrial Pipeline Spill". Proc. 1979 Oil Spill Conference, Los Angeles, p. 367. Amer. Petrol. Inst. Washington, D.C.

Cook, F.D. et Westlake, D.W.S. 1975. "Biodegradability of Northern Crude Oils", Information Canada, R 72-8373, aussi rapport RUTA 75-76-81.

Cresswell, L.W. 1977. "Fate of Petrole in a Soil Environment". Proc. 1977 Oil Spill Conference, New Orleans, La. p. 479. Amer. Petrol. Inst. Washington, D.C.

Davies, J.S. et Westlake, D.W.S. 1979. Can. J. Microbiol. 25, 146.

Day, T., Mackay, D., Nadeau, S., et Thurier, R. 1979. Water, Air and Soil Pollution, 11, 139.

Everett, K.R. 1978. Arctic 31, 260.

Green, D.R., Bawden, C., Cretney, W.J. et Wong, C.S. 1974. "The Alert Bay Oil Spill: A One Year Study of the Recovery of a Contaminated Bay". Canada. Direction générale des services maritimes, région du Pacifique. Rapport sur les sciences marines du Pacifique, no. 74-9.

Greene, G., Mackay, D., et Overall, J.K. 1975. Arctic 28, 140.

Hutchinson, T.C., et Hellebust, J.A. 1978. "Vegetational Recovery in the Canadian Arctic after Crude and Diesel Oil Spills" RUTA 75-76-83, AIN Pub. n° QS-8518-000-EE-A1.

Jenkins, T.F., Johnson, L.A., Collins, C.M. et McFadden, T.T. 1978. Arctic 31, 305.

Linkins, A.E., Atlas, R.M., Austin, P. 1978. Arctic 31, 355.

Mackay, D., Charles, M.E., et Phillips, C.R. 1975. "The Physical Aspects of Crude Oil Spills on Northern Terrain, (rapport final)". Programme socio-écologique, pipelines du nord RUTA 74-75-84. Publication AIN n° QS-8-60-000-EE-A1.

Mackay, D., Leinonen, P.J., Overall, J.K. et Wood, B. 1975. Arctic 28, 9.

Mackay, D., et Paterson, S. 1979. "Calculation of the Evaporation Rate of Volatile Liquids". Proc. 1980 Conf. on the Prevention, Handling and Control of Hazardous Spill Materials, Kentucky. U.S. EPA, USCG et Vanderbilt Univ.

Mackay, D., et Shiu, W.Y. 1975. Bull. Environ. Contamin. & Toxicol. 15, 101.

McGill, W.B. 1977. "Soil Restoration Following Oil Spills - A Review". J. Can. Petrol. Tech., avril-juin 1977.

McKendrick, J.D., et Mitchell, W.M. 1978. Arctic 31, 277.

McKendrick, J.D., et Mitchell, W.M. 1978. Arctic 31, 296.

Miller, M.C., Alexander, V., et Barsdate, R.J. 1978. Arctic 31, 192.

Parkinson, D., Gossen, R., et Henderson, S. 1975. "Effects of Oil Spillage on Microorganisms in Northern Canada Soils". Programme socio-écologique, pipelines du Nord. RUTA 74-75-82. Publication AIN nº QS-8040-000-EE-A1.

Penman, H.L. 1940. J. Agric. Sci. 30, 437.

Ross, S.L., Logan, W.J., et Rowland, W. 1977. "Oil Spill Countermeasures: The Beaufort Sea and the Search for Oil". Pêches et environnement, Ottawa.

Rowell, M.J. et McGill, W.B. 1978. "Study into the Reclamation of Five Oil Spills in Alberta", pub. par la Can. Petrol Assoc. Comité de recherche sur le contrôle de l'environnement, Calgary.

Satterfield, C.M. et Sherwood, T.K. 1963. "The Role of Diffusion in Catalysis". Addison-Wesley Pub. Co.

Sexstone, A., Gustin, P. et Atlas, R.M. 1978. Arctic 31, 348.

Twardus, E. 1979. "A Study to Evaluate the Combustibility and other Physical Properties of Aged Oils". Rapport pour le ministère des Pêches et de l'Environnement, Direction des interventions d'urgence.

Vandermuelen, J.H., et Ross, C.W. 1977. "Assessment of Cleanup Test of an Oiled Salt Marsh - the Golden Robin Spill in Miguasha, Quebec". Pêches et Environnement, Rapport EPS-8-EC-77-1. Ottawa.

Vonhof, J.A. 1977. "Hydrogeological Investsigation of a Gasoline Spill in Flin Flon, Manitoba". Pêches et Environnement, rapport de la Direction générale du contrôle des incidences environnementales EPS-5-EC-77-1. Ottawa.

Walker, D.A., Webber, P.J., Everett, K.R., et Brown, J. 1978. Arctic 31, 242.

Westlake, D., Jobson, A.M., et Cook, F.D. 1978. Can. J. Microbiol. 24, 254.

Zepp, R.G., et Baughman, G.L. 1977. "Prediction of Photochemical Transformation of Pollutants in the Aquatic Environment", p. 237 de "Aquatic Pollutants - Transformation and Biological Effects". Publié par O. Hutzinger, L.H. Van Lelyveld et B.C.J. Zoetman. Pergamon Press.

Autres articles sur le sujet

Farmer, W.J. et Letey, J. 1974. Envir. Prot. Tech. Series. U.S.EPA Rapport 660/2-74-054.

Goodwin, S.R., Mackay, D., et Shiu, W.Y. 1976. J. Can. Chem. Eng. 54, 290.

Hutchinson, T.C., Hellebust, J.A., et Telford, M. 1975. "Oil Spills on Northern Vegetation and Soil Microfauna", Comité socio-écologique pipelines du Nord, Groupe de Travail sur l'exploitation du pétrole dans le Nord. Information Canada.

Mackay, D., et Paterson, D. 1979. "Oil Spill Processes and Models". Rapport pour le Programme de déversement de pétrole dans l'Arctique, Pêches et Environnement, Ottawa.

Nadeau, S., et Mackay, D. 1978. "Evaporation Rates of Complex Hydrocarbon Mixtures under Environmental Conditions", Rapport préparé pour et publié par le departement de protection environnementale de l'Imperial Oil Limited.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., et Sherwood, T.K. 1977. "The Properties of Gases and Liquids", 3e ed., McGraw-Hill, New York.

Spencer, W.R. et Cliath, M.M. 1973. J. Envir. Qual. 2, 284.

APPENDICE I

Mise au point des méthodes analytiques

Le problème abordé ici concerne la façon de prendre un échantillon représentatif du sol, de le transporter et de le stocker jusqu'à l'analyse, de sorte qu'il ne soit pas affecté d'une façon importante, et finalement de le soumettre à un certain nombre de techniques analytiques qui fourniront des données concernant le changement dans la compositon des différents éléments du pétrole. Ce processus est quelque peu compliqué à cause du contact intime qui existe entre le pétrole et le sol qui peut être une sorte de sorption. Le sol peut contenir d'autres matières organiques qui interviendront. Malheureusement, le pétrole brut est un mélange d'hydrocarbures très complexe dont quelques-uns seulement peuvent être déterminés individuellement. Ainsi, les données obtenues ne fournissent que des indications approximatives ou moyennes de l'étendue de la conversion ou de la modification physique ou chimique. L'outil analytique le plus puissant est la chromatographie en phase gazeuse (CPG) qu'on utilise ici à deux fins. Premièrement, pour effectuer la séparation du pétrole brut selon la volatilité ou le point d'ébullition, ce qui fournit des données sur la fraction du produit qui a été soumise à l'évaporation. Deuxièmement, pour analyser des composants de la famille de l'isoprène, pristane et phytane, qui sont connus pour la lenteur de leur biodégradation par les micro-organismes, et des

composés voisins, alcanes normaux, qui sont facilement dégradables. L'examen du rapport des alcanes normaux aux isoprénoides donne des renseignements sur le taux de dégradation du pétrole par les micro-organismes. Cette technique a été très utilisée, par exemple par Cook et Westlake (1975) pour des sols et par Greene et al. (1975) pour un déversement sur le rivage à Alert Bay (T.N.-O.).

On pense que les différentes classes d'hydrocarbures tels que les alcanes, les aromatiques, les asphaltènes et les composés azotés, sulfurés et oxygénés (NSO) se comporteront différemment une fois déversés sur un sol. Il est possible de séparer ces différentes classes en utilisant la chromatographie sur colonnes, par exemple, en suivant la procédure de Cook et Westlake (1975). On peut peser les éluats obtenus par cette procédure, donnant ainsi une estimation des proportions de ces éléments présents dans l'échantillon, et chaque éluat individuel peut être soumis à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer ses caractéristiques de volatilité. Malheureusement, cette procédure entraîne inévitablement la perte de quelque matière volatile, bien qu'on puisse en tenir compte en adoptant une procédure normalisée.

Etant donné que les hydrocarbures volatils sont souvent les plus toxiques et les plus solubles, et qu'ils sont aussi probablement les plus susceptibles de brûler, il est important d'avoir une méthode sûre pour estimer la quantité d'hydrocarbures volatils résiduels dans un échantillon de sol. On peut mesurer la fraction d'un

échantillon qui a été soumise à l'évaporation en examinant le rapport de la quantité des matières volatiles aux matières non volatiles pour différents groupes de nombres de carbone. Ce rapport diminuera généralement au fur et à mesure que le pétrole est soumis à l'évaporation et, si on estime que les autres processus ont le même effet sur les produits volatils et non volatils, alors on peut calculer la quantité de produits évaporés. Cette analyse est difficile car la procédure d'extraction normale suppose la dissolution du pétrole dans un hydrocarbure (généralement le benzène ou le pentane) et une évaporation subséquente de cette solution pour concentrer l'extrait. Au cours de cette évaporation, on perd une quantité indéterminée de produits volatils, ainsi, de telles techniques d'extraction liquide pour des échantillons de sol ne conviennent absolument pas pour déterminer les hydrocarbures volatils. Pour ce type de travail on a choisi une méthode dans laquelle on distille l'échantillon sous une pression réduite et à des températures légèrement élevées (c'est-à-dire 40°C) pour évaporer tout hydrocarbure volatil, les vapeurs étant recueillies dans un piège d'azote liquide. Cette opération enlève de l'échantillon tous les hydrocarbures jusqu'à C_{12} environ et donne un échantillon volatil qu'on peut analyser séparément à la fois pour la masse et la composition. On extrait alors le résidu en l'agitant dans du benzène ou en utilisant une extraction au soxhlet, et l'extrait est évaporé jusqu'à siccité sans aucune crainte de perdre des produits volatils.

Il est évidemment important de prendre l'échantillon, de le stocker et de le transporter d'une manière reproductible. Pour cette raison on a établi une procédure normalisée. La figure A1 montre le chromatogramme en phase gazeuse du pétrole brut frais (Norman Wells) alors que la figure A2 montre des chromatogrammes en phase gazeuse superposés du même pétrole extrait du sol en utilisant les méthodes décrites ci-dessus. On peut analyser séparément l'extrait volatil ou on peut l'ajouter à l'extrait liquide (après que ce dernier a été soumis à l'élimination du solvant par évaporation) et analyser le mélange. La figure A2 montre qu'en mettant ensemble les deux extraits on obtient en gros le pétrole d'origine. Les composés en C_9 et C_{10} se trouvent dans la zone intermédiaire présente dans les deux extraits. On peut faire varier cet intervalle en ajustant la température et le temps d'extraction des produits volatils.

Un examen minutieux de la fraction volatile montre que, pratiquement, on peut récupérer tous les hydrocarbures au-dessus de C_5, alors que ceux au-dessous de C_5 sont pour la plupart des gas dissouts dans le pétrole brut dont la récupération est extrêmement difficile.

Lorsque les conditions d'extraction sont les mêmes, on peut comparer l'importance du vieillissement pour différents échantillons en comparant simplement les chromatogrammes en phase gazeuse de la fraction volatile. De la même façon, on peut comparer la biodégradation des différents échantillons en étudiant les pics des isoprénoides dans les chromatogrammes.

Procédures analytiques

Echantillonnage

L'échantillon devrait être prélevé à l'aide d'un tube métallique tranchant (fait à partir d'une boîte de boisson gazeuse) de 5 cm de diamètre environ qu'on enfonce dans le sol en tournant. La carotte est ramassée intacte et enlevée de la boîte, puis sectionnée en un certain nombre de tranches horizontales avec un couteau tranchant. Les échantillons de sol sont placés dans des petits sacs de polyéthylène scellés. Les échantillons sont gardés à basse température (p. ex, 0°C) avant l'analyse. On devrait enregistrer la masse de chaque échantillon.

Extraction sous vide

Un contenant imperméable à l'air, rempli de sol imbibé de pétrole, est connecté à une pompe à vide par l'intermédiaire d'une série de pièges froids. Ce système fonctionne de façon à empêcher les pertes au cours de l'évacuation en laissant assez de temps aux produits volatils du pétrole brut de se condenser à l'intérieur des pièges à azote liquide. On remue de temps en temps le sol imbibé de pétrole et son contenant pour faciliter l'extraction. A la fin de l'extraction sous vide, on permet au condensat de se décongeler et puis de se recondenser dans un seul piège. La fraction collectée

est alors transférée rapidement dans une fiole à la température ambiante et analysée par chromatographie en phase gazeuse de préférence immédiatement. Tous les échantillons sont stockés dans un milieu froid afin de prévenir toute perte.

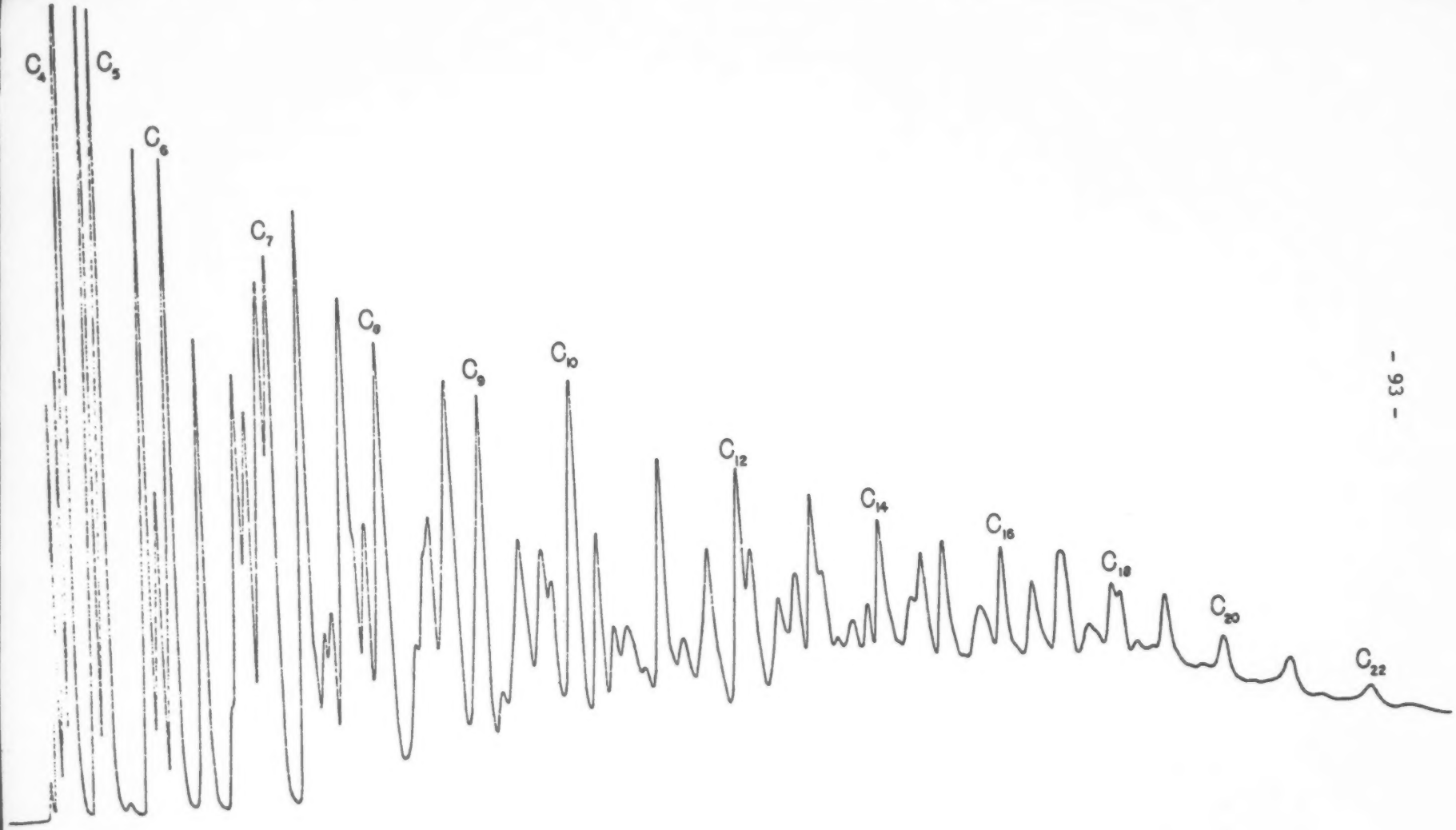

Figure A1: Chromatogramme en phase gazeuse du pétrole brut frais de Norman Wells.

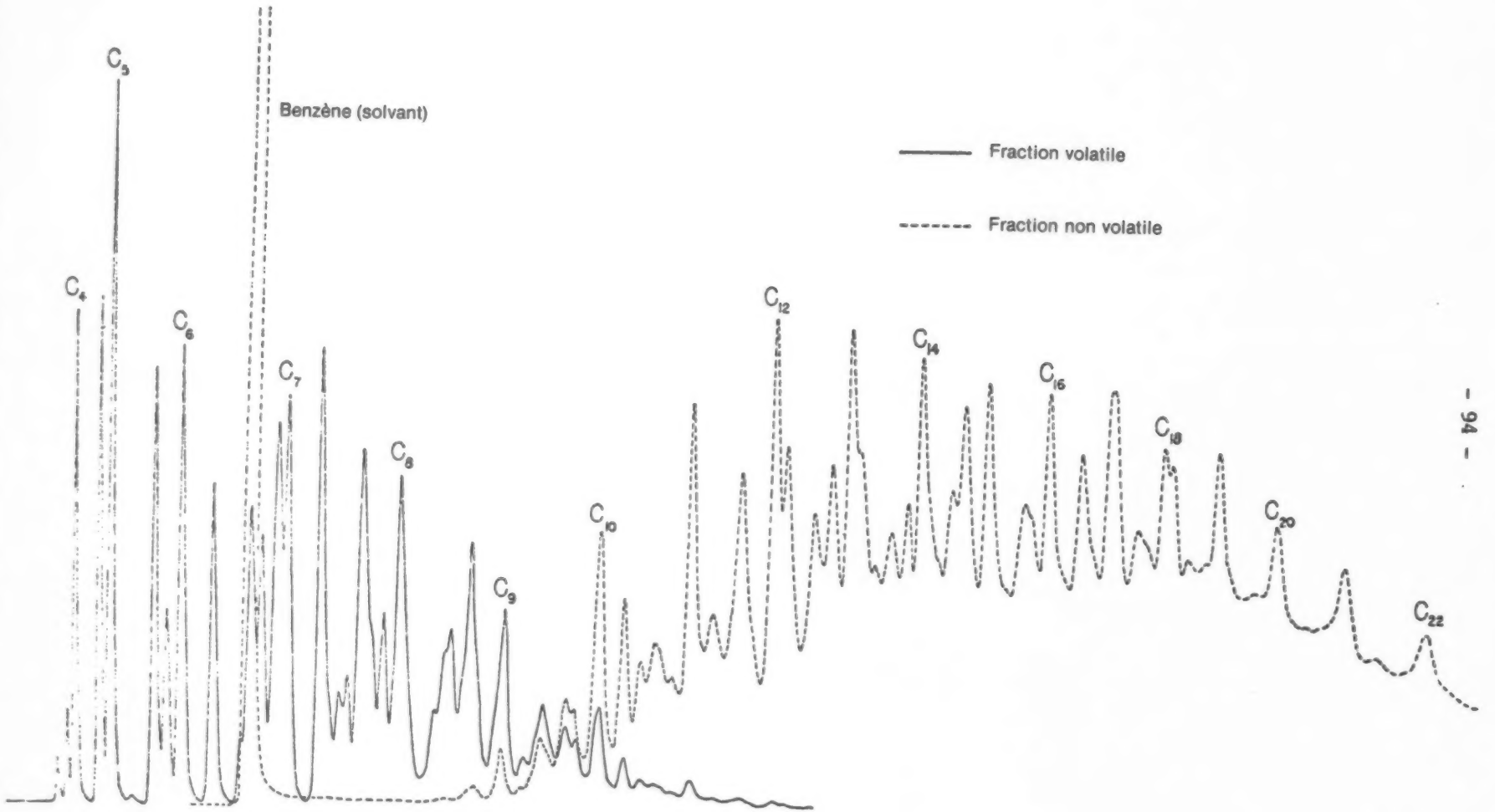

Figure A2 Chromatogrammes du gaz provenant du pétrole brut de Norman Wells, mélangé à de la terre

On récupère les produits les moins volatils du pétrole brut dans le sol mouillé par extraction dans un appareil de soxhlet avec du benzène comme solvant. L'extrait au benzène est alors concentré par un évaporateur rotatif de Buchi et stocké dans un dessicateur sous vide pour éliminer les dernières traces du benzène.

Analyse chromatographique en phase gazeuse de pétrole brut ou de produit pétrolier

L'analyse chromatographique gaz-liquide a été faite avec un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard, modèle 5750, équipé d'un détecteur d'ionisation à flamme. Les aires des pics étaient déterminées par un intégrateur électronique Hewlett-Packard, modèle 3371 B. La température a été programmée de 50 à 280°C, augmentant de 15° par minute, avec une minute pour le temps de post-injection. La dimension des échantillons injectés était de 0,5 ul en volume.

Spécifications

Colonnes:
- colonnes doubles en acier inoxydable
- 3 mètres de long, 3,2 mm de diamètre intérieur
- remplies de 10% SE 30 Ultraphase Chromosorb P, AW-DMCS, Maille 60/80

- Température d'injection - 300°C
  Température du détecteur - 325°C
  Débits des gaz - hélium 40 ml/min
  hydrogène 35 ml/min
  air 500 ml/min

Extraction liquide du pétrole brut à partir du sol

L'extraction du pétrole à partir de sols expérimentaux a été faite en agitant chaque couche de 4 cm d'épaisseur dans un erlenmeyer de 250 ml contenant assez de n-pentane ("distillé dans du verre" - Caledon) pour couvrir complètement le sol. Ces erlenmeyers étaient agités doucement pendant 6 jours, après quoi la solution de n-pentane était décantée. Le sol résiduel était rincé continuellement avec du n-pentane jusqu'à ce que le liquide décanté soit clair.

L'extrait était alors filtré sous vide à travers un papier-filtre de type SM 5Um, puis laissé à reposer dans une hotte jusqu'à ce que tout le surplus de n-pentane se soit évaporé (1-3 jours). Chaque extrait d'échantillon était alors stocké pour l'analyse dans un flacon à échantillon de 7 ml.

Fractionnement par chromatographie en phase liquide

Le fractionnement par chromatographie en phase liquide était effectué dans une colonne à double phase de 1 x 40 cm. La moitié

inférieure de la colonne était remplie de 10 ± 0,2 g de gel de silice activé de maille 28/200 (Fisher Scientific). La moitié supérieure de la colonne contenait 10 ± 0,2 g de gel d'alumine activé F-20 (Alcopa). Les deux phases étaient en suspension dans le n-pentane ("distillé dans du verre" - Caledon). Le pétrole était alors soigneusement disposé en couches sur le sommet de la colonne, puis élué successivement avec 65 ml de n-pentane, 100 ml de benzène et 100 ml de mélange 1/1 de benzène-méthanol (qualité spectro ACS - Caledon). Cette procédure élue les hydrocarbures saturés et aromatiques, et les composés solubles de NSO (hydrocarbures contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène) dans cet ordre. La somme de ces trois masses soustraite de la masse originalement appliquée à la colonne à double phase donne la masse des composés insolubles de NSO. On n'a pas examiné dans la présente étude les composés de NSO.

Les fractions présentant un intérêt ont alors été soumises à l'analyse par CPG.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse des C_{17} et C_{18}

L'analyse par chromatoghraphie gaz-liquide du rapport pristane $-C_{17}$/phytane $-C_{18}$ était faite sur un chromatographe en phase gazeuse HP 5700 A équipé d'un intégrateur HP 3380A. La température

dans le système était programmée de 50 à 220 °C avec une augmentation de la température par palier de 5° par minute. La dimension des échantillons injectés était de 0,9 l avec un crachoteur d'injection permettant d'envoyer 1/50 dans la colonne.

Spécifications

Colonnes - colonne tubulaire ouverte en acier inoxydable, revêtue de OV-101 à 7%

- 22 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur

Température de l'injecteur - 300 °C

Température du détecteur - 350 °C

Débits des gaz - hélium 4 ml/min

hydrogène 30 ml/min

air 240 ml/min

hélium auxiliaire 30 ml/min

APPENDICE 2

Directives pour la restauration des sites imbibés de pétrole

L'appendice 2 contient un ensemble de directives, écrites en un langage non scientifique qui, espère-t-on seront utiles à ceux qui s'intéressent aux aspects pratiques de nottoyage et à la restauration des sites imbibés de pétrole.

1) Arrêter la source

La première chose à faire lorsqu'on détecte un déversement accidentel de pétrole est évidemment d'arrêter ce déversement à la source, qu'il s'agisse d'un pipeline ou d'un réservoir. Ceci peut être accompli en arrêtant la fuite de pétrole ou en pompant le contenu ailleurs, par exemple dans des camions-citernes. Ce travail incombe normalement à l'opérateur qui s'occupe des installations contenant le pétrole. On doit particulièrement chercher à éviter les incendies et les explosions. Le pétrole brut et l'essence sont très inflammables et les nuages de vapeur peuvent exploser, et ainsi, il est prudent de rester éloigné du pétrole. Les pétroles plus lourds sont moins dangereux mais il demeure encore possible que des personnes y soient emprisonnées et brûlées si le pétrole s'enflamme. On ne devrait rien entreprendre qui puisse risquer de mettre en danger des vies humaines.

2) Contenir le déversement dans une zone aussi petite que possible

Le pétrole coulera sur la surface du sol et pénètrera probablement à l'intérieur de celui-ci où il coulera naturellement vers le bas. En examinant la pente du sol on devrait être capable de déterminer dans quelle direction le pétrole va couler et de décider alors de l'endroit où on peut installer un barrage pour le contenir. On devrait tenir compte du volume total de pétrole déversé, c'est-à-dire s'assurer que la zone endiguée est assez grande pour recevoir tout le pétrole et pour que celui-ci ne déborde pas. Eviter aussi les zones où il y a beaucoup d'écoulements d'eau car celle-ci peut remplir le barrage et amener le pétrole à déborder. Eviter que le pétrole n'entre dans les ruisseaux ou les rivières.

L'endiguement peut se faire en creusant des tranchées ou en faisant des barrages avec de la terre, du gravier ou du sable ou même de la neige en hiver. On peut utiliser des feuilles en plastique pour arrêter la pénétration du pétrole dans le sable ou le gravier. On peut également se servir de planches en bois ou de feuilles métallique en guise de barrières si ce matériel est disponible localement. Essayer d'insérer les planches de bois, les feuilles métalliques ou plastiques aussi profondément que possible pour empêcher le pétrole de s'infiltrer au-dessous.

inférieure de la colonne était remplie de 10 ± 0,2 g de gel de silice activé de maille 28/200 (Fisher Scientific). La moitié supérieure de la colonne contenait 10 ± 0,2 g de gel d'alumine activé F-20 (Alcopa). Les deux phases étaient en suspension dans le n-pentane ("distillé dans du verre" - Caledon). Le pétrole était alors soigneusement disposé en couches sur le sommet de la colonne, puis élué successivement avec 65 ml de n-pentane, 100 ml de benzène et 100 ml de mélange 1/1 de benzène-méthanol (qualité spectro ACS - Caledon). Cette procédure élue les hydrocarbures saturés et aromatiques, et les composés solubles de NSO (hydrocarbures contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène) dans cet ordre. La somme de ces trois masses soustraite de la masse originalement appliquée à la colonne à double phase donne la masse des composés insolubles de NSO. On n'a pas examiné dans la présente étude les composés de NSO.

Les fractions présentant un intérêt ont alors été soumises à l'analyse par CPG.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse des C_{17} et C_{18}

L'analyse par chromatoghraphie gaz-liquide du rapport pristane $-C_{17}$/phytane $-C_{18}$ était faite sur un chromatographe en phase gazeuse HP 5700 A équipé d'un intégrateur HP 3380A. La température

dans le système était programmée de 50 à 220 °C avec une augmentation de la température par palier de 5° par minute. La dimension des échantillons injectés était de 0,9 l avec un crachoteur d'injection permettant d'envoyer 1/50 dans la colonne.

Spécifications

Colonnes - colonne tubulaire ouverte en acier inoxydable, revêtue de OV-101 à 7%

- 22 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur

Température de l'injecteur - 300 °C

Température du détecteur - 350 °C

Débits des gaz - hélium 4 ml/min
hydrogène 30 ml/min
air 240 ml/min
hélium auxiliaire 30 ml/min

APPENDICE 2

Directives pour la restauration des sites imbibés de pétrole

L'appendice 2 contient un ensemble de directives, écrites en un langage non scientifique qui, espère-t-on seront utiles à ceux qui s'intéressent aux aspects pratiques de nottoyage et à la restauration des sites imbibés de pétrole.

1) Arrêter la source

La première chose à faire lorsqu'on détecte un déversement accidentel de pétrole est évidemment d'arrêter ce déversement à la source, qu'il s'agisse d'un pipeline ou d'un réservoir. Ceci peut être accompli en arrêtant la fuite de pétrole ou en pompant le contenu ailleurs, par exemple dans des camions-citernes. Ce travail incombe normalement à l'opérateur qui s'occupe des installations contenant le pétrole. On doit particulièrement chercher à éviter les incendies et les explosions. Le pétrole brut et l'essence sont très inflammables et les nuages de vapeur peuvent exploser, et ainsi, il est prudent de rester éloigné du pétrole. Les pétroles plus lourds sont moins dangereux mais il demeure encore possible que des personnes y soient emprisonnées et brûlées si le pétrole s'enflamme. On ne devrait rien entreprendre qui puisse risquer de mettre en danger des vies humaines.

2) Contenir le déversement dans une zone aussi petite que possible

Le pétrole coulera sur la surface du sol et pénètrera probablement à l'intérieur de celui-ci où il coulera naturellement vers le bas. En examinant la pente du sol on devrait être capable de déterminer dans quelle direction le pétrole va couler et de décider alors de l'endroit où on peut installer un barrage pour le contenir. On devrait tenir compte du volume total de pétrole déversé, c'est-à-dire s'assurer que la zone endiguée est assez grande pour recevoir tout le pétrole et pour que celui-ci ne déborde pas. Eviter aussi les zones où il y a beaucoup d'écoulements d'eau car celle-ci peut remplir le barrage et amener le pétrole à déborder. Eviter que le pétrole n'entre dans les ruisseaux ou les rivières.

L'endiguement peut se faire en creusant des tranchées ou en faisant des barrages avec de la terre, du gravier ou du sable ou même de la neige en hiver. On peut utiliser des feuilles en plastique pour arrêter la pénétration du pétrole dans le sable ou le gravier. On peut également se servir de planches en bois ou de feuilles métallique en guise de barrières si ce matériel est disponible localement. Essayer d'insérer les planches de bois, les feuilles métalliques ou plastiques aussi profondément que possible pour empêcher le pétrole de s'infiltrer au-dessous.

L'idée est d'utiliser n'importe quels matériaux disponibles localement pour arrêter l'étalement du pétrole aussi rapidement que possible et pour le contenir dans une petite zone. Il est beaucoup plus facile de récupérer et d'enlever le pétrole s'il est confiné dans une poche profonde, à l'intérieur d'une petite zone.

Essayer de faire peur aux oiseaux et à toute faune sauvage pour qu'ils s'éloignent de la région, car il est probable que s'ils sont touchés par le pétrole, ils mourront sous l'effet de l'exposition ou en ingérant du pétrole lorsqu'ils essaieront de s'en débarrasser.

3) Enlever le pétrole

La meilleure procédure est d'aspirer ou de pomper le pétrole de la poche dans un camion-citerne. Certains camions ont des systèmes d'aspiration qu'on peut utiliser pour aspirer le pétrole de la poche. Il peut être nécessaire d'utiliser une pompe qui fonctionne à l'essence ou à l'électricité. Essayer de pomper le moins d'eau possible. Il ne faut pas oublier qu'une poche d'eau ayant un pouce de pétrole qui flotte à la surface peut paraître comme si elle était toute pleine de pétrole. Puiser un certain volume dans un récipient en verre ou dans une bouteille pour voir s'il y a beaucoup d'eau.

Si on ne dispose pas d'un camion on peut utiliser un réservoir temporaire pour le stockage. Ce réservoir peut être en métal ou en caoutchouc souple ou même improvisé à partir de feuille en plastique.

Il est très difficile d'enlever le pétrole lorsqu'il a déjà imbibé le sol ou lorsqu'il est présent dans des poches peu profondes. Il serait peut-être avantageux de pomper de l'eau dans la région imbibée de pétrole pour pousser celui-ci, à condition que cette eau ne permette pas au pétrole de couler.

La séparation du pétrole et de l'eau est possible si on peut drainer l'eau, ou la pomper ou la siphonner d'au-dessous de la couche de pétrole. On doit généralement faire très attention quand on utilise de tels systèmes de séparation car le pétrole peut être entraîné avec l'eau.

4) Brûlage

Si on ne peut enlever le pétrole on peut le brûler à condition que le sol sur lequel on effectue cette opération ne brûle pas d'une façon appréciable. Si le sol est trempé d'eau ou contient de la glace il est peu probable qu'il soit sérieusement affecté par le feu. Si le sol est sec il est probable que le feu endommagera la végétation autant que le pétrole. S'il n'y a

aucune végétation, le feu ne fera aucun mal. Si le pétrole a eu le temps de s'évaporer il sera peut être difficile de l'enflammer et on devra utiliser du kérosène pour commencer le brûlage. Ne pas utiliser de l'essence car c'est trop dangereux. Il ne faut pas oublier que les incendies de pétrole s'étendront rapidement, il ne faut donc en aucun cas commencer à brûler du pétrole s'il y a un danger quelconque d'allumer un incendie de forêt ou de brûler des édifices ou des réservoirs de stockage.

Le brûlage ne peut être fait que si l'on peut complètement contrôler le feu et que si le sol au-dessous n'a aucune végétation ou que la végétation est protégée de la chaleur.

Il ne faut pas oublier que les incendies peuvent être très dangereux.

5) Absorber le pétrole

Il est parfois possible d'absorber le pétrole avec un matériau poreux tel que la mousse, la paille ou même la neige, puis d'enlever le matériau imbibé de pétrole mécaniquement pour le jeter dans une décharge. Il existe des sorbents commerciaux mais ils sont généralement assez coûteux.

6) Elimination du pétrole

Si l'on peut retourner le pétrole à son propriétaire, il peut souvent être nettoyé et récupéré. Sinon, le pétrole ou le matériau imbibé de pétrole est mieux éliminé par brûlage, de préférence dans une décharge approuvée. On devrait prendre des précautions afin de s'assurer que le pétrole ne s'enflamme pas accidentellement au cours du transport ou de la décharge.

7) Restauration du site

Après avoir enlevé le pétrole, il faudrait restaurer le site et le remettre dans une condition aussi proche que possible de sa condition originale, en enlevant les digues et en remplissant les tranchées. Ceci est particulièrement important dans les zones à pergélisol. Eviter de modifier le système de drainage du site.

Malheureusement il y a eu beaucoup de cas de dommages par les tranchées, les barrages et le dérangement du sol par les véhicules et ces dommages sont beaucoup plus importants que ceux que le pétrole aurait causé si on n'y avait pas touché.

Il y a probablement peu d'avantages à ajouter des engrais ou à ensemencer jusqu'à ce que le pétrole ait pû s'évaporer pendant une période d'au moins deux mois avec une température au-dessus de 0 °C. La meilleure procédure est d'aider les bactéries du

sol à décomposer le pétrole en apportant des engrais azotés et phosphatés. On recommande d'épandre annuellement des engrais azotés et phosphatés à un taux de 500 à 1 000 livres/acre. Après une saison de croissance, il peut être souhaitable d'ensemencer la région avec des graminées qui poussent naturellement dans la région. Si on ensemence trop tôt, le pétrole peut encore être toxique et les graines ne pousseront pas. On peut prendre une petite parcelle pour un essai afin de déterminer si la toxicité du pétrole a été suffisamment réduite pour que le sol puisse supporter une croissance.

Il faudra peut-être de nombreuses années pour que le site retourne à sa condition presque initiale. Les inspections périodiques, l'épandage d'engrais et l'ensemencement sont très recommandés. On devrait faire des efforts pour éviter tout trafic sur le site en plaçant des signaux et même des clôtures. Il est avantageux de garder le sol aéré autant que possible afin d'encourager l'action bactérienne. Il est peut-être alors souhaitable de drainer les dépressions.

Dans les cas extrêmes, lorsqu'il est important de restaurer le site rapidement, il peut être nécessaire d'enlever et de jeter le sol imbibé de pétrole dans une décharge, puis de le remplacer avec un sol non contaminé.

A des fins scientifiques, il serait peut-être très utile de prendre un échantillon de pétrole déversé, de le placer dans une bouteille remplie presque jusqu'en haut (c'est-à-dire 10 % d'air), de bien sceller et de stocker dans un réfrigérateur. Il est possible qu'on puisse suggérer de meilleures procédures si l'on connaît la nature du pétrole, la quantité déversée et les mesures de nettoyage et de restauration déjà prises. Il est alors très souhaitable de documenter les événements d'une façon aussi complète que possible.

Finalement, tout nettoyage et toute restauration ne doivent être entrepris qu'après approbation et conseils des organismes gouvernementaux compétents.